JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND FÜNFUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1883.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND FÜNFUNDDREISSIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1883.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

HERMANN KOLBE UND ERNST VON MEYER.

33036

GENERAL LIBRARY UNIVERSITY OF GOETHE

BAND 27.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

LEIPZIG, 1883.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des siebenundzwanzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(11. Januar 1883.)

Seite

W. Ostwald: Studien zur chemischen Dynamik: Erste Abhandlung. Die Einwirkung der Säuren auf Acetamid 1

W. Hentschel: Ueber phenylirte Kohlensäureäther und deren Ueberführung in Salicylsäure 39

Th. Poleck: Chemische Analyse der Kronenquelle zu Salzbrunn in Schlesien 45

Zweites und drittes Heft.

(6. Februar 1883.)

G. v. Knorre: Beiträge zur Kenntniss der Wolframverbindungen 49

H. Silberstein: Ueber Diazoderivate des „symmetrischen" Tribromanilins 98

E. Beckmann: Untersuchungen über die Aluminate und basischen Haloïdsalze des Bariums, sowie Notizen über Barythydrat und die Haloïdsalze des Bariums . . . 127

E. v. Meyer: Zur Kenntniss des Kyanmethins, $C_6H_9N_3$. 152

F. Rasiński: Ueber Biuretdicyanamid 157

A. Klepl: Verhalten von Oxybenzoësäure gegen Aetzbaryt 159

Viertes und fünftes Heft.

(15. März 1883.)

Seite

C. W. Blomstrand: Zur Frage über die Sättigungscapacität der Grundstoffe, insbesondere des Schwefels 161

E. Wagner: Beiträge zur Kenntniss der Aethylenäther der Nitrophenole und der Oxybenzoësäuren 199

H. Struve: Die chemische Dialyse unter Anwendung von Chloroformwasser oder Aether und ihre Bedeutung für die chemische Analyse eiweisshaltiger Substanzen aus dem Thier- und Pflanzenreich 231

Derselbe: Studien über Milch 249

Sechstes und siebentes Heft.

(14. April 1883.)

H. Ost: Stickstoffhaltige Derivate der Mekonsäure und ihre Umwandlung in Pyridin. Zweite Abhandlung . . . 257

R. Bahrmann: Zur Kenntniss des Amarins und Furfurins 295

H. Schulze: Antimontrisulfid in wässriger Lösung . . . 320

H. Kolbe: Rücksichtslosigkeit chemischer Autoren gegen Verleger und das kaufende Publikum 332

Achtes und neuntes Heft.

(12. Mai 1883.)

E. Schulze und J. Barbieri: Ueber Phenylamidopropionsäure, Amidovaleriansäure und einige andere Bestandtheile der Keimlinge von Lupinus luteus 337

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan:

11. J. Kanonnikoff: Ueber das Brechungsvermögen organischer Verbindungen in Lösungen (vorläuf. Mittheilung) 362

12. W. Dieff: Ueber eine bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols als Nebenprodukt gewonnene Substanz 364

13. W. Nikolsky u. Al. Saytzeff: Ueber einen aus Allyldimethylcarbinol gewonnenen Kohlenwasserstoff, $C_{12}H_{20}$ 380

Seite

14. S. Reformatsky: Untersuchungen über einen aus Allyldipropylcarbinol erhaltenen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{18}$ 389

H. Kolbe: Kritisch-chemische Gänge. I. 408

E. Drechsel: Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amidosäuren (vorläuf. Mittheilung) 418

Derselbe: Kleine Mittheilungen.

1. Methode zur Anstellung von Versuchen in zugeschmolzenen Röhren im Kleinen 422
2. Ueber die Anwendung von Phosphorsäure anstatt Schwefelsäure bei der Pettenkofer'schen Reaction auf Gallensäuren 424

H. Kolbe: Einfache Darstellungsweise von Phenetol . . 424

J. Guareschi und A. Mosso: Die Ptomaïne; chemische, physiologische und gerichtlich-medicinische Untersuchungen 425

Zehntes und elftes Heft.

(7. Juni 1883.)

S. M. Jörgensen: Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen 433

H. Kolbe: Was ist Isatin? 490

W. Hentschel: Zur Darstellung von symmetrischem Diphenylharnstoff und von Triphenylguanidin 498

A. K. Richter: Zur Kenntniss der Thymolderivate . . . 503

J. Schulze: Ueber die Darstellung des Acetamids und einiger anderer Amide der Fettsäurereihe 512

Derselbe: Ueber die Darstellung von Rhodanammonium . 518

O. Henzold: Ueber eine neue Bildungsweise des Anthracens 518

14. S. Reformatsky: Untersuchungen über einen aus Allyldipropylcarbinol erhaltenen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{18}$ 389
H. Kolbe: Kritisch-chemische Gänge. I. 108
E. Drechsel: Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amidosäuren (vorläuf. Mittheilung) 418
Derselbe: Kleine Mittheilungen.
1. Methode zur Anstellung von Versuchen in zugeschmolzenen Röhren im Kleinen 422
2. Ueber die Anwendung von Phosphorsäure anstatt Schwefelsäure bei der Pettenkoferschen Reaction auf Gallensäuren 424
H. Kolbe: Einfache Darstellungsweise von Phenetol 424
J. Guareschi und A. Mosso: Die Ptomaine; chemische, physiologische und gerichtlich-medicinische Untersuchungen 425

Zehntes und elftes Heft.

(1. Juni 1883.)

S. M. Jörgensen: Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen 438
H. Kolbe: Was ist Isatin? 470
W. Hentschel: Zur Darstellung von symmetrischem Diphenylharnstoff und von Triphenylguanidin 498
A. K. Richter: Zur Kenntniss der Thymolderivate 503
J. Schulze: Ueber die Darstellung des Acetamids und einiger anderer Amide der Fettsäurereihe 512
Derselbe: Ueber die Darstellung von Rhodanammonium 518
O. Henzold: Ueber eine neue Bildungsweise des Anthracens 518

Studien zur chemischen Dynamik;

von

Dr. Wilh. Ostwald,

Professor am Polytechnicum zu Riga.

Erste Abhandlung:

Die Einwirkung der Säuren auf Acetamid.

I. Einleitung.

In der Mechanik wird die Grösse einer Kraft definirt und gemessen durch die Geschwindigkeit, welche eine bestimmte Masse in bestimmter Zeit unter ihrem Einfluss erhält. Eine zweite Art der Kraftmessung besteht in der Herstellung eines Gleichgewichts zwischen der gegebenen Kraft und einer entgegengesetzt gerichteten von bekannter oder bestimmbarer Grösse; sie lässt sich als besonderer Fall des ersten, allgemeinen Verfahrens auffassen, bei welchem die durch die gegebene Kraft verursachte Geschwindigkeit mittelst einer gleichen und entgegengesetzt gerichteten auf Null gebracht wird. Die zweite Methode besitzt, obwohl sie eine abgeleitete ist, die wesentlichen experimentellen Vorzüge vor der allgemeinen, welche den Nullmethoden eigen sind, und ist deshalb die bei weitem gebräuchlichere.

Die Messung der Intensität chemischer Kräfte lässt sich gleichfalls nach zwei Methoden bewerkstelligen, welche denen der allgemeinen Mechanik vollkommen analog sind. Die aus experimentellen Gründen gebräuchlichere ist die statische oder Gleichgewichtsmethode, bei welcher ein chemischer Process durch einen entgegengesetzt verlaufenden, d. h. die

ursprünglichen Körper aus den Producten wiederherstellenden, in bestimmten Verhältnissen beschränkt wird. Sie entspricht der Gleichgewichtsmethode der mechanischen Kraftmessung. Mit der dynamischen oder Geschwindigkeitsmethode steht in Parallele das Verfahren, aus der Geschwindigkeit des Verlaufes eines chemischen Processes in der Zeit ein Maass für die Intensität der wirkenden Kräfte zu erlangen. Beide chemische Methoden zeigen einen ähnlichen Zusammenhang, wie die mechanischen, da man das Gleichgewicht chemischer Vorgänge als aus der gegenseitigen Aufhebung numerisch gleicher, aber entgegengesetzt gerichteter Reactionsgeschwindigkeiten resultirend auffassen kann, wie dies zuerst von Pfaundler ausgesprochen und von Guldberg und Waage, sowie von van t'Hoff mathematisch formulirt worden ist.

Diese Theorie, welche einen engen Zusammenhang der Geschwindigkeit des Verlaufs chemischer Reactionen mit den Mengenverhältnissen, welche ein chemisches Gleichgewicht zwischen denselben bedingen, statuirt, ist in Bezug auf den fraglichen Zusammenhang bisher nicht experimentell geprüft worden. Ich habe geglaubt, die Lücke ausfüllen zu sollen, indem ich die Geschwindigkeiten analoger Reactionen unter dem Einfluss von Stoffen bestimmte, deren Affinitätsgrössen anderweitig (aus Gleichgewichtsversuchen) bekannt waren. Der Zweck war einmal, das hier vorliegende Problem der Molecularmechanik der Lösung näher zu führen, sodann und besonders aber, auf diesem Wege zu neuen Bestimmungen von Affinitätsgrössen zu gelangen, deren Ergebnisse für die von mir behauptete Existenz von specifischen Affinitätsconstanten entscheidende Aufschlüsse bringen mussten.

Unter den bisher in Bezug auf die Geschwindigkeit untersuchten Reactionen war keine für diesen Zweck geeignet, wie denn die Bestimmung von Affinitätsgrössen vermittelst der Geschwindigkeit eine ausgedehntere Anwendung noch nicht gefunden hat, obwohl sie schon vor mehr als hundert Jahren versucht worden ist.[1]) Die von Wenzel

[1]) Wenzel, Lehre von der Verwandtschaft. Dresden 1777, cit. aus Gmelin, 5. Aufl. 1, 132.

angewendete Methode, aus dem Gewichtsverlust, welchen Metallcylinder von gleicher Oberfläche in verschiedenen Säuren erfuhren, die Intensität der chemischen Kraft zu bestimmen, ist prinzipiell falsch angelegt, da bei der Wechselwirkung zwischen festen und flüssigen Stoffen eine Reihe anderer Umstände, wie Diffusionsgeschwindigkeit, Unterschiede im specifischen Geschwicht der Flüssigkeit vor und nach der Reaction u. dgl. die Geschwindigkeit des Angriffs in entscheidender Weise beeinflussen. An denselben Uebelständen leiden die der jüngsten Zeit angehörigen analogen Versuche von Boguski und Kajander[1]), wie aus den beträchtlichen Differenzen ihrer Versuchswerthe zu ersehen ist; auch die in engem Anschluss an Wenzel ausgeführten Versuche von Guldberg und Waage[2]) sind dem gleichen Einwande ausgesetzt.

Der einzige Weg, diese Schwierigkeiten zu vermeiden, ist die Beschränkung der Untersuchung auf homogene Gemenge, flüssige oder gasförmige, ein Weg, den zunächst Berthelot und Péan de St. Gilles in ihrer Arbeit über die Bildung der neutralen Aether aus Säure und Alkohol einschlugen.[3]) Die hier erlangten Resultate über den Verlauf chemischer Reactionen in der Zeit sind denn auch typisch geworden.

Für den in gegenwärtiger Arbeit massgebenden Zweck, die Untersuchung der Relation zwischen den Geschwindigkeits- und Theilungscoefficienten, ist indessen in der sonst so ausführlichen Arbeit kaum Material vorhanden. Auch lassen sich bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse aus den Versuchsdaten keine Schlüsse auf die Affinitätsgrössen der betheiligten Stoffe ziehen. Gleiches gilt für die an diese Arbeiten sich anschliessenden, in so grossem Umfange durchgeführten Untersuchungen von Menschutkin.[4]) Sind wir einmal im Stande, die erforderlicheu Rech-

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **9**, 1646 u. 1809 (1876) und **10**, 34 (1877).
[2]) Etudes sur les affinités chimiques. 1867.
[3]) Ann. chim. phys. [3] **65, 66, 68** (1862—63).
[4]) Ann. Chem. Pharm. **195**, 334 (1879) u. f.

nungen durchzuführen, so werden namentlich die letzteren Forschungen eine reiche Fundgrube von Affinitätswerthen sein

Mehrere weitere Arbeiten über die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge beziehen sich auf so specielle Reactionen, dass sie zu Affinitätsbestimmungen gleichfalls nicht verwerthet werden können. Dahin gehören die zum Theil für die Theorie der Vorgänge werthvollen Arbeiten von Harcourt und Esson, Lemoine, Hood, Hell und Urech, Warder.[1]) Höchstens die vom letztgenannten Autor untersuchte Reaction,[2]) die Verseifung von Essigäther in wässeriger Lösung durch Alkalien kann zu vergleichenden Affinitätsbestimmungen der letzteren dienen. Indessen versagt sie bei unlöslichen Basen, und complicirt sich beim Ammoniak und bei den Aminbasen voraussichtlich in unerwünschter Weise durch Amidbildung.

Unter solchen Umständen war eine Reaction aufzusuchen, die bei möglichster Einfachheit eine hinlängliche Allgemeinheit besitzt, um zu vergleichenden Bestimmungen dienen zu können. Da ferner die wenigen Affinitätscoefficienten, welche bisher festgestellt worden sind, sich auf Säuren beziehen, mussten diese das veränderliche Glied der vergleichbaren Vorgänge darstellen. Am geeignetsten, diese Bedingungen zu erfüllen, schien mir die Umwandlung der Amide einbasischer organischer Säuren in die entsprechenden Ammoniaksalze. Der Vorgang erfolgt unter einfacher Wasseraufnahme nach dem Schema

$$R.CONH_2 + H_2O = R.COONH_4,$$

wo R das Radical der fraglichen Säure (CH_3 bei Essigsäure) bedeutet; er wird durch Wasser allein unter den Versuchsbedingungen kaum merklich hervorgerufen, während die Säuren je nach ihrer Affinität zu dem sich bildenden Ammoniak ihn progressiv und mit Geschwindigkeiten veranlassen, welche bei leicht erreichbaren und constant zu haltenden Temperaturen sich bequem experimentell beherrschen lassen.

---

[1]) Die Literatur dazu vgl. Hell u. Urech, Ber. Berl. chem. Ges. 13, 531 (1880).

[2]) Das. 14, 1361 (1881).

Bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen habe ich zunächst ausschliesslich Acetamid benutzt, welches von allen in Betracht kommenden Verbindungen am leichtesten rein und in genügender Menge zu beschaffen ist, und sich dabei durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser sowie seine grosse Stabilität besonders empfiehlt.

Die Bestimmung der Menge des im Laufe der Reaction entstandenen Ammoniaksalzes neben unverändertem Acetamid, welche ich anfangs vergeblich auf die begleitenden physikalischen Erscheinungen (Volumänderung u. dgl.) zu basiren versuchte, lässt sich mit genügender Genauigkeit mittelst unterbromigsauren Natrons im Azotometer ausführen, da reines Acetamid, wie schon Hüfner fand, durch die Bromlauge nicht zersetzt wird. Da mittelst des Azotometers ziemlich geringe Stickstoffmengen bestimmt werden können (1 Ccm. Stickstoff wiegt 1,1 bis 1,2 mg.) und die Resultate dabei sehr übereinstimmend ausfallen, so war es möglich, die Versuche in kleinstem Massstabe ohne wesentliche Einbusse an Genauigkeit auszuführen.

Die Aufgabe, welche ich mir nach Ermittelung der Methode im Allgemeinen zunächst gestellt habe, ist die Bestimmung der Geschwindigkeit der Umwandlung, welche das Acetamid unter übrigens gleichen Umständen durch verschiedene Säuren erleidet. Weitere Fragen, welche sich in grosser Zahl aufdrängen, wie die nach dem Einfluss der Temperatur, der Verdünnung, der Gegenwart anderer Körper etc. müssen anderweitigen Untersuchungen vorbehalten bleiben, ebenso entsprechende Versuche mit anderen Amiden und Aniliden.

II. Material und Methoden.

Das zu den Versuchen dienende Acetamid war theils durch Destillation von Ammoniumacetat dargestellt worden, theils war es aus der Fabrik von Kahlbaum (Berlin) bezogen. Es wurde so lange fractionirten Destillationen unterworfen, bis es vollkommen constant bei 223° siedete. Für die Versuche wurde es in wässeriger Lösung, 118 Grm. oder zwei Mol. im Liter enthaltend, angewendet. Ein Cubikcenti-

meter davon, 28 Millgrm. Stickstoff enthaltend, gab im Azotometer constant 0,03 bis 0,05 Ccm. Stickstoff, entsprechend etwa 2 pro Mille Ammoniaksalz, welche sich durch noch so häufige Destillation nicht entfernen liessen. Möglicherweise rührt die Gasentwickelung von einer minimalen Zersetzen des Amids her; da sie so sehr geringfügig ist, $^1/_{500}$ der Gesammtmenge, so habe ich geglaubt, durch Subtraction des Mittelwerthes 0,04 Ccm. von den beobachteten Stickstoffmengen den entsprechenden Fehler genügend unschädlich zu machen.

Eine Umwandlung des Acetamids in Ammoniaksalz durch den Einfluss des Lösungswassers fand bei gewöhnlicher Temperatur auch in Monaten nicht statt, da auch bei alten Lösungen nicht mehr als 0,05 Ccm. Gas erhalten wurden. Uebrigens wurde jede Lösung meist in einigen Tagen verbraucht.

Die Säuren, die nach den üblichen Methoden gereinigt waren, habe ich sämmtlich in normalen Lösungen, deren Gehalt bis auf einige Tausendstel durch Titriren mit Barytwasser, event. durch gewichtsanalytische Methoden festgestellt war, benutzt. Zu jedem Versuch dienten äquivalente Mengen von Acetamid und Säure, und zwar je 1 Ccm. von ersterem auf 2 Ccm. der letzteren. Zur Erhöhung der Genauigkeit mass ich diese Quantitäten nicht einzeln, sondern mischte 10 Ccm. Acetamidlösung mit 20 Ccm. Säure und entnahm dem Gemenge mittelst einer Pipette von 3 Ccm. 9 Proben, welche eine Serie bildeten.

Die Versuche habe ich in kleinen Probirröhrchen angestellt, welche von der Flüssigkeit zu $^3/_4$ angefüllt wurden. Auf die Lösungen schichtete ich, um die Verdunstung zu verhüten, 5—10 Mm. hoch Petroleum und verschloss nach erfolgter Erwärmung das Röhrchen mit einem Stopfen. In Folge dieser einfachen Massnahmen konnte ich meine Versuchsflüssigkeiten monatelang bei 65° halten, ohne dass sie ein Procent Wasser durch Verdunstung verloren hätten.

Die Temperatur meiner Versuche war die des siedenden Methylalkohols, etwa 65° C. Genau kann ich sie nicht angeben, da ich in meinem gegenwärtigen Laboratorium

noch nicht über ein Luftthermometer verfüge; um ihre Constanz zu controliren, benutze ich ein zu diesem Zweck angefertigtes Thermometer von grossem Gang (25 Mm. pro Grad), das an der Stelle, wo das Quecksilber im Dampf des bei 760 Mm. Barometerstand siedenden Methylalkohols einsteht, eine Marke trägt. Meine ersten Bestimmungen führte ich in einem Wasserbade aus, welches von Methylalkoholdampf umspült war. Es bestand aus zwei in einander gesetzten und verlötheten Blechcylindern; der innere diente als Wasserbad, der äussere als Siedegefäss und Dampfmantel. Ein Rückflusskühler erhielt die Menge der siedenden Flüssigkeit constant.

Obwohl diese Vorrichtung vortrefflich functionirte, so lange es sich um die Versuchsdauer von 3—10 Stunden handelte, so erschien sie mir doch bedenklich, als im Laufe der Arbeit die Dauer der Einwirkung auf Wochen und Monate verlängert werden musste. Ich arbeitete deshalb späterhin ausschliesslich mit grossen Wasserbädern von 6—8 L. Inhalt, deren Temperatur mit Hülfe eines Gasregulators genau der des siedenden Methylalkohols gleich gemacht wurde, was sich mit Hülfe des erwähnten Thermoskopes bis auf 0,05 Grad bewerkstelligen liess.

Der benutzte Regulator ist eine einfache Form des von d'Arsonval angegebenen.[1]) Er besteht aus einem thermometrischen Gefäss von etwa 200 Ccm. Inhalt, das horizontal auf dem Boden des Wasserbades liegt und in ein enges, aufrecht gerichtetes Rohr ausläuft. Dieses trägt am oberen Ende, welches das Wasserbad eben überragt, einen Hahntrichter und dicht unter demselben ein seitlich angeschmolzenes Rohr von 8 Mm. Durchmesser und 30 Mm. Länge, dessen offenes Ende mit einer dünnen Kautschukmembran verschlossen ist. Mit Hülfe eines durchbohrten Stopfens ist das Seitenrohr in ein 30—40 Mm. langes Stück eines weiteren Glasrohres gesetzt, in welches von der anderen Seite her das dicht vor der Membran endende gerade abgeschliffene Gaszuleitungsrohr, sowie das Ableitungsrohr

[1]) Hammerl, Ph. Carls Repert. 18, 408 (1882).

mittelst eines Stopfens eingesetzt ist. Letztere beiden Röhren werden zweckmässig conaxial mit einander verschmolzen.

Die Füllung des Regulators ist eine ausgekochte Chlorcalciumlösung von etwa 1,2 spec. Gewicht.

Hat man das Gaszuleitungsrohr mit dem Gashahn, das Ableitungsrohr mit dem Brenner verbunden, und ist bei geöffnetem Hahn des Regulators die gewünschte Temperatur nahezu erreicht, so schliesst man den Hahn. Die bei weiterer Erwärmung sich ausdehnende Flüssigkeit hat keinen Ausweg, als die elastische Membran. Diese wölbt sich vor und schliesst dadurch die Oeffnung des Gaszuleitungsrohres mehr oder weniger ab, bis ein Gleichgewicht zwischen der zugeführten und der ausgestrahlten Wärme sich herstellt. Um den Brenner gegen völliges Verlöschen zu schützen, kerbt man den Rand des Rohres, gegen den die Membran sich legt, an einer Stelle etwas ein. Durch passendes momentanes Oeffnen des Regulatorhahnes sowie durch kleine Verstellungen des Gasrohres gegen die Membran kann man schliesslich die gewünschte Temperatur, falls sie nicht genau erreicht sein sollte, bis auf wenige Hundertstelgrade einstellen.

Die Brenner sind kreisförmig gebogene Messingröhren mit 4—8 feinen Löchern, aus denen ebenso viel Flämmchen brennen; sie sind umgeben von einem weiten Cylinder aus Blech, der die Flammen gegen den Luftzug schützt.

Als Wasserbäder dienen cylindrische Gefässe von Zinkblech, etwa 25 Cm. weit und entsprechend hoch.

Die beschriebenen Vorrichtungen gewähren eine Constanz der Temperatur bis auf $^1/_{20}$ Grad. Sie sind indessen in einer Beziehung noch sehr unvollkommen, da an den verschiedenen Stellen des Wasserbades sich constante Temperaturdifferenzen von mehreren Zehntelgraden herstellen, deren Ursache in den localen Wirkungen der Heizflammen liegt. Dieser Fehler liess sich mittelst eines automatischen Rührwerks, durch welches eine beständige Vermischung der verschieden erwärmten Wasserschichten bewerkstelligt wurde, vollständig beben.

Eine vertikale Axe (Glasröhre mit unten eingeschmol-

zener stählerner Nadel), welche auf ihrer stählernen Spitze sich leicht in einem auf dem Boden des Wasserbades central befestigten Glashütchen dreht, trägt nahe über dem Boden ein horizontales Kreuz dessen Arme mit schräg gestellten Flügeln, ähnlich dem Propeller eines Schraubendampfers, versehen sind. Die Axe durchsetzt den Deckel des Wasserbades, welcher ihr die verticale Stellung sichert; in etwa 15 Cm. Höhe trägt sie den Bewegungsmechanismus, eine horizontale, aus Drath und Papier möglichst leicht construirte Windmühle mit 6—8 Armen von je 15 Cm. Länge, welche durch den aufsteigenden warmen Luftstrom getrieben, das Rührwerk 3—5 mal in der Minute umdreht. Man muss darauf Acht geben, dass die Propellerschaufeln mit dem tieferen Rande vorausgehn und die Wasserschichten nach oben treiben, da andernfalls kein genügender Ausgleich stattfindet. Bleiben trotztem kleine Differenzen, so lassen sie sich jedesmal durch passendes Verschieben des Brenners unter dem Wasserbade heben.

In dieser Form haben sich die beschriebenen Thermostaten bei monatelangem ununterbrochenen Gebrauch vollkommen bewährt. Zuweilen findet ein sehr langsames Ansteigen der Temperatur, etwa $^1/_{20}$ Grad in zwei Wochen statt; es liegt an einer Verdunstung der Regulatorfüllung durch die Kautschukmembran und lässt sich durch Anwendung concentrirterer Chlorcalciumlösung leicht heben.

Um die Füllung des Wasserbades gegen Verdunstung zu schützen, bedeckte ich sie mit einer Schicht Petroleum. Die von Zeit zu Zeit erforderliche Ergänzung geschah mit vorgewärmtem Wasser.

Die mit den Versuchsflüssigkeiten gefüllten Gläschen wurden durch passende Löcher im Deckel des Wasserbades gesteckt und tauchten bis nahe zum Rande in das erwärmte Wasser. Der Inhalt desselben nahm innerhalb einer Viertelminute die Temperatur des Wasserbades an. Ich rechnete die Zeit von dem Momente des Eintaugens an; der durch die Erwärmungszeit bedingte Fehler wird dann einigermaassen compensirt, da beim Schluss des Versuches das Gläschen, welches in Wasser von der Zimmertemperatur übergeführt

wird, nahezu ebensoviel Zeit zur Abkühlung braucht, wie am Anfang zur Erwärmung. Ohnedies ist die Dauer dieser Vorgänge in den meisten Fällen ein verschwindend geringer Bruchtheil der ganzen Versuchsdauer.

Die Zeitbestimmung geschah mit Hülfe einer guten Taschenuhr mit compensirter Unruhe, deren Gang während der Dauer sämmtlicher Versuche nicht geändert wurde. Die hier möglichen Fehler verschwinden vollständig gegen die übrigen Versuchsfehler.

Der Abschluss eines Versuches wurde, wie erwähnt, durch plötzliche Abkühlung des Gläschens in Wasser von Zimmertemperatur bewerkstelligt. Hatte die Temperatur sich völlig ausgeglichen, wozu 5 Minuten ausreichend waren, so wurde das Gläschen in das Zersetzungsgefäss des Azotometers gebracht. Das Instrument war nach den Angaben von Winkler construirt; sowohl die Messröhre, wie das Zersetzungsgefäss waren von Wasser umgeben. Letzterem Theil musste ich eine andere Form geben, als gebräuchlich; ich benutzte einen kleinen conischen Kolben von 60 Ccm. Inhalt, in dessen Stopfen eine Spiralfeder von Draht befestigt war, um das schräg im Kolben liegende Gläschen festzuhalten. Das Ausgiessen des Inhalts zur Bromlauge sowie das erforderliche energische Durchschütteln konnte so ohne Mühe und ohne Gefährdung des Gläschens vorgenommen werden.

Zu jedem Versuche dienten 20 Ccm. Bromlauge, eine Menge, die vollkommen ausreichend war, da jedes Mal höchsten 28 Mgrm. Stickstoff auszutreiben waren.

Es ist bekannt, dass im Azotometer sich nicht sämmtlicher vorhandener Stickstoff entwickelt. Die rückständigen Mengen sind von Dietrich bestimmt worden; ich konnte indessen, da ich unter anderen Verhältnissen arbeitete, die von ihm gegebenen Tabellen nicht benutzen. Bezügliche directe Versuche ergaben mir, dass unter meinen Versuchsbedingungen die entwickelte Stickstoffmenge zu der überhaupt vorhandenen in einem constanten Verhältniss steht. Die nachfolgende Tabelle veranschaulicht diese Thatsache; sie bezieht sich auf die Zerlegung wech-

selnder Mengen Chlorammonium durch je 20 Ccm. Bromlauge.

Chlorammonium.	Stickstoff.		
	Gef.	Ber.	Theorie.
0,1	1,36	1,34	1,40
0,2	2,66	2,68	2,80
0,3	3,99	4,02	4,20
0,5	6,70	6,70	7,00
1	13,43	13,40	14,00
2	26,80	26,80	28,00

Die Chlorammoniummengen sind Milligramm-Aequivalente (1 = 53,46 Mgrm.), die Stickstoffmengen Milligramme. Unter Ber. stehen die dem Verhältniss der Salmiakmengen entsprechenden Bruchtheile der aus $2NH_4Cl$ erhaltenen Stickstoffmenge von 26.80 Mgrm. Man überzeugt sich, dass sie von den beobachteten Werthen nur um Grössen abweichen, welche innerhalb der Versuchsfehler liegen. Den theoretischen Werthen gegenüber zeigt sich ein regelmässiges Minus von 4,2 Procent. Der Unterschied ist grösser, als der aus Dietrichs Versuchen folgende, er ist aber vollkommen constant, wovon ich mich durch wiederholte Bestimmungen unter wechselnden Versuchsbedingungen überzeugt habe, und zwar ist er unabhängig von der Säure, mit welcher das Ammoniak verbunden ist. Durch Analyse von Ammoniumsulfat erhielt ich 26,76, von Ammoniumoxalat 26,77, von Acetamid, welches ich durch 12stündiges Erhitzen mit Salzsäure auf 100° vollkommen in Ammoniaksalz übergeführt hatte, in mehreren Versuchen 26,74 bis 26,82 Mgrm. Stickstoff statt 28,00. Die Versuche sind theils mit alter, theils mit frischer Lauge bei Temperaturen zwischen 14° und 27° ausgeführt worden, ohne jemals ein anderes Resultat zu geben.

Konnte somit die aus reinen Ammoniaksalzen entwickelte Stickstoffmenge als Maass des ganzen vorhandenen Stickstoffs dienen, so war doch noch die Frage zu erledigen, ob das bei den späteren Analysen stets vorhandene Acetamid nicht die Messungen beeinflusse. Bezügliche Versuche ergaben, dass dies in der That der Fall ist.

Es gaben 2 Ccm. normaler Chlorammoniumlösung 26,76 und 26,78 Mgrm. Stickstoff. Als $^1/_2$, 1, 2 und 4 Aequiv.

Acetamid der gleichen Menge Chlorammonium hinzugefügt waren, erhielt ich folgende Mengen:

	Stickstoff.	Ueberschuss.
$2\,NH_4Cl$	26,77	—
$2\,NH_4Cl + CH_3.CONH_2$	27,06	0,29
$2\,NH_4Cl + 2\,CH_3.CONH_2$	27,24	0,47
$2\,NH_4Cl + 4\,CH_3.CONH_2$	27,36	0,59
$2\,NH_4Cl + 8\,CH_3.CONH_2$	27,38	0,61

Die einzelnen Zahlen sind stets das Mittel mehrerer Versuche. Man sieht, dass der Stickstoffüberschuss anfangs rasch mit wachsender Acetamidmenge zunimmt, später fast gar nicht mehr.[1]) Für den späteren Gebrauch sei eine Tabelle hier eingefügt, welche die Correctionen für die bei Gegenwart von Acetamid gefundenen Stickstoffmengen giebt. Da bei den später angestellten Versuchen Ammoniak plus Acetamid zusammen stets zwei Mgrm.-Aequivalente ausmacht, so sind die gefundenen Stickstoffüberschüsse mit $^2/_3$, $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$ zu multipliciren.

Stickstoff gefunden	18,7	13,6	9,1	6,8
Correction	— 0,19	— 0,24	— 0,20	— 0,15

Daraus folgt durch graphische Interpolation:

Stickstoff	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Corr.	—0,03	—0,05	—0,08	—0,10	—0,12	—0,14	—0,16	—0,18	—0,20
Stickstoff	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Corr.	—0,21	—0,22	—0,23	—0,24	—0,24	—0,24	—0,23	—0,22	—0,20
Stickstoff	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Corr.	—0,19	—0,17	—0,15	—0,13	—0,11	—0,09	—0,06	—0,03	—0,01

An den später mitzutheilenden Versuchsdaten sind diese Correctionen, sowie die vom Ammoniakgehalt des Acetamids herrührenden stets angebracht. Die Berechtigung, obige Tabelle allgemein anzuwenden, kann noch insofern einem Zweifel unterliegen, als möglicher Weise vom Verbindungszustand des Ammoniaks abhängt, wieviel der durch die Gegenwart von Acetamid hervorgerufene Stickstoffüberschuss beträgt. Ich stellte deshalb Versuche mit einer nahezu normalen

[1]) An den oben gegebenen Zahlen ist die Correction wegen des geringen Ammoniakgehalts im Acetamid bereits angebracht.

Lösung von Ammoniumacetat an, die den oben mitgetheilten mit Chlorammonium entsprachen. Der Ueberschuss erwies sich gleich für gleiche Verhältnisse von Ammoniak und Acetamid. Es gaben 2 Ccm. der Lösung ohne Acetamid 26,97 und 27,00, Mittel 26,99 Mgrm. Stickstoff, mit der äquivalenten Menge Acetamid 27,42 und 27,46, Mittel 27,44 Stickstoff. Der Ueberschuss beträgt somit 0,45; beim Chlorammonium war er = 0,47 gefunden worden. Da ich bei den äussersten Typen der vorkommenden Ammoniaksalze keinen Unterschied fand, so glaubte ich von einer Untersuchung aller übrigen absehen zu dürfen.

Die Ursache dieser Erscheinung bin ich nicht im Stande zu erklären, da sich aus den vorhandenen Zahlen nicht einmal ergiebt, ob der Stickstoffüberschuss von einer vollständigeren Zersetzung des Ammoniaks oder von einer theilweisen Zerlegung des Amids herrührt. Ich habe im Interesse der Hauptaufgabe darauf verzichtet, den Gegenstand eingehender zu untersuchen, als zur Ermittelung der nöthigen Correctionsgrössen erforderlich war.

Neben den Versuchen bei 65° C. führte ich eine Reihe entsprechender bei 100° C., im Dampfe siedenden Wassers aus. Die Versuchsflüssigkeiten wurden hierbei, wenn es sich um längere Zeiten, als eine Stunde, handelte, in Glaskugeln mit ausgezogenen Spitzen eingeschmolzen und in einem Siedeapparat erhitzt, der analog dem von Regnault construirt war, indem die abziehenden Dämpfe den eigentlichen Erhitzungsraum umgaben und gegen Abkühlung schützten.

Um die Apparate ununterbrochen im Gang zu halten, wurde der Wasserstand im Siedegefäss durch Verbindung mit einem Reservoir von unveränderlichem Niveau constant erhalten. Die abziehenden Dämpfe durchströmten ein schräg stehendes Rohr von etwa $^3/_4$ Meter Länge, wo sie zum grossen Theil durch Luftkühlung verdichtet wurden und zurückflossen. Vor der Analyse muss eine Spitze geöffnet werden, da sonst die Verschiedenheit des Druckes im Inneren der Kugel gegen den äusseren erhebliche Fehler verursachen würde.

Versuche von kürzerer Zeitdauer führte ich wie bei

65° in Probirröhren unter Petroleum aus. Ich habe mich überzeugt, dass beide Methoden identische Resultate geben.

III. Versuchsergebnisse.

In den nachfolgenden Tabellen habe ich die Versuchswerthe, zu denen ich nach den vorbeschriebenen Methoden gelangt bin, zusammengestellt. Meist ist jeder Versuch doppelt oder dreifach ausgeführt, damit der Mittelwerth verlässlicher werde; indessen habe ich mein Augenmerk nicht sowohl auf die Erreichung der letzten Genauigkeit, als auf die Erlangung eines möglichst reichen Erfahrungsmaterials gerichtet. Es liegt in der Natur der Sache, dass ersteres Ziel erst auf Grundlage einer angenäherten Kenntniss der Phänomene erreicht werden kann und dass ohne dieselbe das Streben darnach vergebliche Arbeit wäre. Ein Urtheil, wie weit die Werthe zuverlässig sind, bieten die Doppelbestimmungen, welche fast immer in unabhängigen, nicht gleichzeitig angestellten Versuchsreihen ermittelt wurden. Die durchschnittlichen Abweichungen betragen 0,1—0,2 Ccm. Stickstoff, einem halben bis zu einem ganzen Procent der gesammten Menge entsprechend.

Die Tabellen enthalten unter t die Zeiten in Minuten; bei langer Dauer sind zur Erleichterung der Uebersicht die Tage in Klammern zugefügt. Die angegebenen Werthe bedeuten Milligramme Stickstoff, die zu einem Mittelwerth vereinigt sind; unter corr. stehen die endgültigen Zahlen, welche sich aus den vorigen unter Berücksichtigung der auf S. 12 entwickelten Correctionen ergeben. In der Ueberschrift jeder Tabelle ist unter T die Temperatur, unter N die gesammte, bei vollständiger Zersetzung aus dem angewendeten Acetamid im Azotometer zu erzielende Stickstoffmenge angegeben.

Tab. I.

Salzsäure: HCl. T = 65°. N = 26,80.

t				Mittel.	corr.
15	4,56	4,56	4,60	4,57	4,42
30	7,73	7,76	—	7,75	7,53
45	10,34	10,47	—	10,41	10,16

t				Mittel.	corr.
60	12,45	12,33	12,43	12,40	12,13
75	14,07	13,94	13,87	13,96	13,68
90	15,38	15,12	—	15,25	14,97
120	17,50	17,11	17,08	17,23	16,97
150	18,80	18,48	—	18,64	18,40
180	19,74	—	—	19,74	19,53

Tab. Ia.

Salzsäure, HCl. $T = 100°$, $N = 26{,}60$.

t				Mittel.	corr.
2	6,75	6,87	6,94	6,85	6,65
4	11,70	11,76	11,91	11,79	11,52
6	14,74	15,10	14,96	14,93	14,65
9	17,80	17,66	—	17,73	17,48
12	19,35	19,45	19,57	19,56	19,34
15	20,62	20,67	20,57	20,62	20,42
20	21,83	21,98	—	21,91	21,74

Tab. II.

Salpetersäure, $NO_2.OH$. $T = 65°$, $N = 26{,}80$.

t				Mittel.	corr.
15	4,25	4,46	4,49	4,40	4,25
30	7,94	7,56	—	7,75	7,53
45	10,05	—	—	10,05	9,80
60	11,97	12,17	12,02	12,05	11,78
75	13,68	13,53	13,76	13,66	13,38
90	14,85	15,12	14,99	14,99	14,71
120	16,85	16,95	16,98	16,93	16,67
150	18,47	18,50	18,50	18,49	18,26
180	19,62	19,42	—	19,52	19,31

Tab. IIa.

Salpetersäure, $NO_2.OH$. $T = 100°$, $N = 26{,}60$.

t				Mittel.	corr.
2	6,76	6,66	—	6,71	6,51
4	11,22	11,47	—	11,35	11,09
6	14,48	14,31	14,44	14,41	14,13
9	17,45	17,25	17,21	17,30	17,14
12	19,02	19,05	19,06	19,04	18,81
15	20,43	20,27	—	20,35	20,14
20	21,82	21,10	—	21,46	21,28

Tab. III.

Bromwasserstoffsäure, HBr. T = 65°, N = 26,80.

t				Mittel.	corr.
15	4,62	4,37	4,46	4,48	4,33
30	7,90	7,60	—	7,75	7,53
45	10,24	10,08	10,23	10,17	9,92
60	12,20	12,10	12,28	12,19	11,92
75	13,96	13,50	13,84	13,77	13,49
90	14,89	14,92	—	14,91	14,63
120	16,91	17,09	16,92	16,95	16,69
150	18,43	—	—	18,43	18,19
180	19,49	—	—	19,49	19,26

Tab. IIIa.

Bromwasserstoffsäure, HBr. T = 100°, N = 26,60.

t			Mittel.	corr.
2	6,76	6,80	6,78	6,59
4	11,47	11,57	11,52	11,25
6	14,63	14,71	14,67	14,39
9	17,49	17,36	17,43	17,18
12	19,81	—	19,81	19,60
15	20,47	—	20,47	20,27
20	21,75	22,12	21,94	21,77
25	22,58	—	22,58	22,42

Tab. IV.

Trichloressigsäure, $CCl_3.COOH$. T = 65°, N = 26,80.

t				Mittel.	corr.
15	3,24	3,24	3,22	3,23	3,13
30	5,62	5,73	5,82	5,69	5,52
45	8,07	7,70	7,71	7,83	7,61
60	9,48	9,40	9,52	9,47	9,23
90	12,41	12,20	12,24	12,28	12,01
120	14,08	14,12	—	14,10	13,82
150	15,80	15,75	15,78	15,78	15,51
180	17,10	16,90	16,55	16,85	16,59
240	18,57	—	—	18,57	18,33

Tab. V.

Dichloressigsäure, $CHCl_2.COOH$. T = 65°, N = 26,78.

t				Mittel.	corr.
30	2,38	2,55	2,49	2,47	2,37
60	4,29	3,71	4,18	4,06	3,92

t				Mittel.	corr.
120	6,86	6,90	—	6,88	6,68
180	8,90	8,83	8,79	8,84	8,60
240	10,30	10,44	10,22	10,32	10,07
300	11,70	11,72	—	11,71	11,64
360	12,77	12,56	—	12,67	12,40
420	13,54	13,41	—	13,48	13,20
480	14,37	14,35	—	14,36	14,08
540	14,96	—	—	14,96	14,68

Tab. VI.

Monochloressigsäure, $CH_2Cl.COOH$. $T = 65^0$, $N = 26{,}75$.

t				Mittel.	corr.
480	($^1/_3$)	4,35	—	4,35	4,20
1440	(1)	7,51	—	7,51	7,30
2880	(2)	10,92	10,86	10,89	10,63
4320	(3)	13,22	—	13,22	12,94
5760	(4)	15,14	14,90	15,02	14,74
7200	(5)	16,12	—	16,12	15,85
8640	(6)	17,64	17,58	17,52	17,26
11520	(8)	19,14	—	19,14	18,91
14400	(10)	21,44	—	21,44	21,25

Tab. VII.

Ameisensäure, $H.COOH$. $T = 65^0$, $N = 26{,}60$.

t					Mittel.	corr.
2880	(2)	4,54	4,64	4,66	4,61	4,46
5760	(4)	6,61	6,56	6,60	6,59	6,40
8640	(6)	7,97	8,14	8,12	8,08	7,86
12960	(9)	9,86	9,53	9,80	9,73	9,48
17280	(12)	11,15	11,15	—	11,15	10,89
23040	(16)	12,36	12,43	—	12,40	12,13
34560	(24)	14,50	14,72	—	14,61	14,33
57600	(40)	17,11	17,34	17,12	17,19	16,93

Tab. VIIa.

Ameisensäure, $H.COOH$. $T = 100^0$, $N = 26{,}60$.

t				Mittel.	corr.
120		2,82	2,79	2,90	2,78
240		4,34	—	4,34	4,19
480		6,82	6,85	6,84	6,64
720		8,51	8,47	8,49	8,26
1440	(1)	11,94	11,84	11,89	11,62

t				Mittel.	corr.
2160	(1½)	13,63	—	13,63	13,35
2580	(2)	15,13	15,34	15,24	14,96
4320	(3)	17,82	17,57	17,70	17,45
5760	(4)	19,20	—	19,20	18,98

Tab. VIII.

Milchsäure, $C_2H_4OH.COOH$. $T = 65^0$, $N = 26{,}60$.

t					Mittel.	corr.
2880	(2)	4,29	4,16	4,18	4,21	4,07
5760	(4)	6,10	6,12	6,15	6,12	5,94
8640	(6)	7,52	7,53	7,69	7,58	7,37
12960	(9)	9,82	9,70	—	9,76	9,51
17280	(12)	10,91	10,49	10,77	10,72	10,46
23040	(16)	12,03	12,36	12,15	12,18	11,91
34560	(24)	14,66	14,58	—	14,62	14,34
57600	(40)	17,57	17,86	17,60	17,68	17,43

Tab. VIIIa.

Milchsäure, $C_2H_4OH.COOH$. $T = 100^0$, $N = 26{,}60$.

t				Mittel.	corr.
240		4,26	4,35	4,31	4,16
480		6,57	6,47	6,52	6,33
720		8,08	8,00	8,04	7,82
1440	(1)	11,45	11,49	11,47	11,21
2160	(1½)	13,61	13,72	13,67	13,39
2880	(2)	15,54	15,60	15,57	15,30

Tab. IX.

Essigsäure, $CH_3.COOH$. $T = 65^0$, $N = 26{,}60$.

t				Mittel.	corr.
14400	(10)	3,39	3,47	3,43	3,30
28890	(20)	5,06	5,10	5,08	4,92
43200	(30)	6,75	6,70	6,73	6,53
57600	(40)	7,44	7,72	7,58	7,37
72000	(50)	8,66	8,62	8,64	8,41

Tab. X.

Schwefelsäure, $SO_2(OH)_2$. $T = 65^0$, $N = 26{,}75$.

t				Mittel.	corr.
15	2,72	2,72	—	2,72	2,61
30	4,90	4,90	5,00	4,93	4,77
60	8,09	7,92	7,79	7,93	7,73

t				Mittel.	corr.
90	9,94	10,00	9,93	9,96	9,72
120	11,61	11,52	11,23	11,45	11,19
150	12,83	12,73	—	12,78	12,50
180	13,77	13,56	13,61	13,65	13,37
210	14,44	14,32	—	14,38	14,10
240	15,04	14,84	—	14,94	14,67

Tab. Xa.

Schwefelsäure, $SO_2(OH)_2$. $T = 100°$, $N = 26{,}60$.

t			Mittel.	corr.
3	5,76	5,69	5,73	5,55
6	8,97	9,11	9,04	8,80
10	12,18	11,62	11,90	11,63
15	13,50	13,98	13,74	13,46
20	14,38	14,47	14,43	14,15
30	16,02	15,97	16,00	15,73
40	17,40	16,94	17,17	16,90
60	18,42	18,46	18,44	18,20

Tab. XI.

Oxalsäure, $(COOH)_2$. $T = 65°$, $N = 26{,}74$.

t				Mittel.	corr.
60	3,38	3,21	3,22	3,27	3,15
120	5,46	5,56	5,50	5,51	5,34
182	7,00	6,84	6,58	6,81	6.61
240	7,94	8,03	7,88	7,95	7,73
360	9,64	9,32	9,51	9,49	9,25
480	10,37	10,60	—	10,49	10,24
540	10,70	10,79	—	10,75	10,50
600	11,22	11,31	—	11,27	11,01
720	11,92	—	—	11,92	11,65
1440	13,46	—	—	13,46	13,18
2880	14,95	—	—	14,95	14,67

Tab. XIa.

Oxalsäure $(COOH)_2$. $T = 100°$, $N = 26{,}60$.

t			Mittel.	corr.
15	6,89	6,80	6,85	6,65
30	9,60	9,71	9,66	9,42
60	12,24	—	12,24	11,97
90	13,13	13,18	13,16	12,88
120	13,59	13,60	13,60	13,32

t			Mittel.	corr.
360	15,25	15,33	15,29	15,01
840	16,95	16,97	16,96	16,70
1440	18,13	—	18,13	17,89

Tab. XII.

Weinsäure, $C_2H_2(OH)_2.(COOH)_2$. $T = 65^0$, $N = 26{,}62$.

t				Mittel.	corr.
1440 (1)	5,16	5,16	5,06	5,12	4,96
2880 (2)	7,19	7,26	7,06	7,17	6,97
4320 (3)	8,72	8,59	8,80	8,70	8,46
5760 (4)	9,67	9,58	9,81	9,69	9,44
8640 (6)	11,64	11,65	—	11,65	11,38
14400 (10)	13,96	13.68	—	13,82	13,54
25920 (18)	16,40	16,80	—	16,60	16,34
43200 (32)	18,75	18,60	—	18,68	18,45

Tab. XIIa.

Weinsäure, $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$. $T = 100^0$, $N = 26{,}60$.

t				Mittel.	corr.
120		5,61	5,71	5,66	5,49
244		8,14	8,24	8,19	7,97
480		10,80	10,74	10,77	10,51
720		12,43	12,52	12,48	12,21
1440	(1)	15,65	15,59	15,62	15,35
2160	($1^1/_2$)	17,46	17,51	17,49	17,24
2880	(2)	18,69	18,90	18,80	18,57
4320	(3)	20,45	20,43	20,44	20,24

Tab. XIII.

Apfelsäure, $C_2H_3OH(COOH)_2$. $T = 65^0$, $N = 26{,}62$.

t				Mittel.	corr.
1440 (1)	3,33	3,19	3,27	3,26	3,14
2880 (2)	4,56	4,58	4,63	4,59	4,45
5770 (4)	6,44	6,45	6,72	6,54	6,36
8640 (6)	7,49	7,84	7,91	7,75	7,54
14400 (10)	9,56	9,60	—	9,58	9,33
28800 (20)	12,60	—	—	12,60	12,33
43200 (30)	14,69	14,32	—	14,51	14,23
57600 (40)	15,75	15,80	—	15,78	15,50

Tab. XIV.

Bernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)_2$. $T = 65°$, $N = 26{,}60$.

t				Mittel.	corr.
2880 (2)	1,92	1,92	—	1,92	1,83
8640 (6)	3,75	3,45	3,71	3,64	3,53
17280 (12)	5,29	5,42	—	5,36	5,20
28800 (20)	6,78	6,55	—	6,67	6,48
46080 (32)	8,48	8,54	—	8,51	8,28
72000 (50)	10,68	10,63	—	10,66	10,40

Tab. XIVa.

Bernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)_2$. $T = 100°$, $N = 26{,}60$.

t			Mittel.	corr.
480	3,18	3,13	3,16	3,04
1485	5,94	5,88	5,91	5,73
2880 (2)	8,31	8,41	8,36	8,14
4320 (3)	10,33	10,27	10,30	10,05
7200 (5)	13,00	13,00	13,00	12,72

Tab. XV.

Citronensäure, $C_3H_4OH(COOH)_3$. $T = 65°$, $N = 26{,}60$.

t				Mittel.	corr.
1440 (1)	3,57	3,62	3,68	3,62	3,49
2880 (2)	4,96	4,91	5,07	4,98	4,82
5760 (4)	6,33	6,57	—	6,45	6,26
8640 (6)	7,84	7,84	7,93	7,87	7,65
14400 (10)	9,30	9,46	—	9,38	9,14
25920 (18)	11,40	11,42	—	11,41	11,15
43200 (30)	13,60	13,26	—	13,43	13,15
72000 (50)	15,85	15,51	—	15,68	15,41

Tab. XVa.

Citronensäure, $C_3H_4OH(COOH)_3$. $T = 100°$, $N = 26{,}60$.

t			Mittel.	corr.
240	5,71	5,61	5,66	5,29
540	7,44	7,54	7,49	7,28
840	9,11	9,07	9,09	8,85
1440 (1)	10,53	10,59	10,56	10,30
2880 (2)	13,25	13,42	13,34	13,06
4320 (3)	14,82	14,75	14,79	14,51
5760 (4)	15,80	15,71	15,76	15,49
10080 (7)	18,37	18,66	18,52	18,28

Tab. XVIa.

Phosphorsäure, $PO(OH)_3$. $T = 100^0$, $N = 26{,}60$.

t			Mittel.	corr.
15	2,71	2,88	2,80	2,68
30	3,93	3,99	3,96	3,82
60	5,44	5,51	5,48	5,32
120	7,12	7,06	7,09	6,89
360	8,90	8,96	8,93	8,69
840	10,01	10,05	10,03	9,78
1440 (1)	10,96	—	10,96	10,70
2880 (2)	12,24	12,66	12,45	12,18
4320 (3)	13,79	14,01	13,90	13,62
7220 (5)	15,32	15,40	15,36	15,08

Tab. XVIIa.

Arsensäure, $AsO(OH)_3$. $T = 100^0$, $N = 26{,}60$.

t			Mittel.	corr.
360	8,27	8,28	8,28	8,06
720	9,46	9,50	9,48	9,24
1450 (1)	10,80	10,56	10,68	10,43
2880 (2)	12,08	12,48	12,28	12,01
4320 (3)	13,89	13,70	13,80	13,52
7200 (5)	15,06	15,36	15,21	14,93
11520 (8)	16,75	16,61	16,68	16,42

IV. Discussion der Resultate.

Die Umbildung des Acetamids in Ammoniumacetat unter dem Einfluss wässeriger Säuren stellt einen ausgesprochenen Fall der sogenannten „prädisponirenden“ Wahlverwandtschaft dar. Der chemische Process erfolgt wesentlich zwischen Acetamid und Wasser; erst secundär wird das gebildete Ammoniumacetat durch eine etwa anwesende Säure weiter zersetzt. Nichtsdestoweniger erfolgt der Vorgang durch Wasser allein ausserordentlich langsam; sowie dagegen ein Stoff, welcher zu einem der entstehenden Producte Verwandtschaft hat, also eine Säure oder Basis anwesend ist, vollzieht sich die Reaction mit einer Geschwindigkeit, die von der Temperatur, der Verdünnung und von der Natur des „prädisponirenden“ Stoffes abhängig ist. Die mitgetheilten Versuche sind unter sonst gleichen Bedingungen

mit verschiedenen Säuren ausgeführt worden; es zeigte sich dabei, dass die Umwandlung um so schneller erfolgt, je stärker die Säure ist.

Zum Verständniss derartiger Vorgänge hat schon vor längerer Zeit L. Pfaundler[1]) nach einer Andeutung von Clausius[2]) die Vorstellungen der gegenwärtig herrschenden Moleculartheorie der Aggregatzustände herangezogen. Nach denselben befinden sich in einer Flüssigkeit die Moleküle in einem Zustande unaufhörlicher Bewegung, die zu mannigfaltigen Zusammenstössen führt. Dabei werden vorhandene Verbindungen der Atome getrennt und neugebildet; beides geschieht in um so grösserem Maassstabe, je geringer einerseits die zusammenhaltenden, und je grösser andererseits die vereinigenden Kräfte sind. Daher muss ein Stoff, welcher mit einem Zersetzungsproduct der ursprünglichen Substanz eine sehr stabile, von starken Kräften zusammengehaltene Verbindung zu bilden vermag, die Zersetzung befördern, indem unter seiner Mitwirkung die Resultante der auf die ursprünglichen Moleküle einwirkenden trennenden Kräfte viel häufiger einen zur Zersetzung führenden Werth erhalten muss. Diese Vorstellungsweise steht in Einklang mit dem allgemeinen Versuchsergebniss: je stärker die Säure, d. h. je stabiler ihr Ammoniaksalz, um so geschwinder die Umwandlung des Acetamids.

Ehe indessen dies allgemeine Ergebniss in einen ziffernmässigen Ausdruck gebracht werden kann, sind einige Vorfragen über den Verlauf der Reaction zu erledigen. Im Allgemeinen zeigt sich in den verschiedenen Tabellen das gleiche Bild: die Reaction beginnt verhältnissmässig rasch, um immer langsamer zu werden, indem die Zunahme der Zersetzung für gleiche Zeitintervalle um so kleiner wird, je weiter die Zersetzung vorgeschritten ist. Ein derartiges Verhalten liess sich voraussehn; je weniger an wirksamer Substanz vorhanden ist, um so geringer wird der Betrag der Umsetzung sein. Ob aber der Verlauf des Vorganges bei

---

[1]) Pogg. Ann. **131**, 55 (1867).
[2]) Das. **100**, 353.

den verschiedenen Säuren sich vollkommen entspricht, so dass die Natur der Säure nur den Parameter der Zeitfunction bestimmt, oder ob den verschiedenen Säuren verschiedene Functionen zukommen, muss näher untersucht werden.

Die allgemeine Theorie des Verlaufes chemischer Vorgänge in der Zeit ist von Guldberg und Waage formulirt und von den anderen Autoren, welche das Problem bearbeitet haben, angenommen, resp. wiederholt worden. Seien a und b die wirksamen Massen zu Anfang der Reaction, deren Maasseinheiten in Bezug auf die Reaction äquivalent gewählt sind, und sei y die zur Zeit t umgesetzte Menge von a und b, so ist die Geschwindigkeit des Vorganges

$$\frac{\partial y}{\partial t} = c\,(a-y)\,(b-y),$$

wo c eine Constante ist. Ist, wie im vorliegenden Fall $a = b$ zu setzen, da die Massen äquivalent genommen sind, so folgt

$$\frac{\partial y}{\partial t} = c\,(a-y)^2; \quad \frac{\partial y}{(a-y)^2} = c\,\partial t.$$

$$\frac{1}{a-y} = ct + \text{const.}$$

Zur Bestimmung der Integrationsconstante hat man gleichzeitig $t = o$ und $y = o$, woraus const. $= \frac{1}{a}$ und

$$\frac{y}{a-y} = a\,.\,c\,.\,t = Ct$$

folgt, wo C eine neue Constante ist.

Bei dieser Entwicklung ist einerseits vorausgesetzt, dass das Guldberg-Waage'sche Gesetz der Massenwirkung gelte, andernseits, dass die bei der Reaction gebildeten Stoffe keinen Einfluss auf dieselbe haben. Die erhaltene Gleichung wird, da die Voraussetzungen unsicher, rsp. unzutreffend sind, nur eine erste Annäherung an die Wirklichkeit bieten. Da sie aber gestattet, das Vorhandensein und die Art bestimmter Nebenwirkungen zu erkennen, so wird sie bei der Untersuchung gute Dienste leisten.

In der zugehörigen Tafel I ist der Verlauf der Umsetzung unter dem Einfluss der verschiedenen Säuren graphisch

dargestellt, indem die Zeiten als Abscissen, die gebildeten Ammoniakmengen als Ordinaten eingetragen sind. Jeder Punkt entspricht einer Bestimmung; die beigeschriebenen Ziffern correspondiren den Nummern der Tabellen, wobei die Bestimmungen bei 100° von denen bei 65° durch einen Strich unterschieden sind. Um den Vergleich möglichst anschaulich zu machen, habe ich den Massstab der Zeit für die verschiedenen Curven so gewählt, dass sie sämmtlich durch einen bestimmten Punkt gehen mussten; aus praktischen Gründen fiel die Wahl des letzteren auf den Moment, in welchem gerade die Hälfte der Amidmenge die Umwandlung erfahren hatte, da dieser Zeitpunkt sich am unabhängigsten von den Versuchsfehlern bestimmen lässt. Da die vorhin abgeleitete Gleichung nur eine Constante enthält, so mussten, wenn der Process derselben entspricht, unter diesen Bedingungen sämmtliche Curven zusammenfallen.

Zur Bestimmung des fraglichen Zeitmoments, bei welchem die Hälfte des Acetamids umgewandelt war, bediente ich mich der bekannten Interpolationsformel

$$t = t_1 \frac{(y-y_2)\,(y-y_3)}{(y_1-y_2)\,(y_1-y_3)} + t_2 \frac{(y-y_1)\,(y-y_3)}{(y_2-y_1)\,(y_2-y_3)} + t_3 \frac{(y-y_1)\,(y-y_2)}{(y_3-y_1)\,(y_3-y_2)},$$

in welcher y_1 y_2 y_3 drei verschiedene Zersetzungsgrössen darstellen, welche die der halben Zersetzung entsprechende Menge y einschliessen und t_1 t_2 t_3 die zugehörigen Zeiten sind. Die gesuchte Zeit der halbvollendeten Zersetzung ist dann t. Ich habe mich durch spezielle Rechnungen überzeugt, dass drei Glieder der Interpolationsformel vollkommen ausreichende Genauigkeit gewähren.

Die nachfolgende Tabelle enthält die so ermittelte Zeit der halben Umsetzung in Minuten.

Tab. XVIII.

	65°	100°	Verhältniss.
1. Salzsäure	72,1	4,98	14,48
2. Salpetersäure	75,2	5,35	14,06
3. Bromwasserstoffsäure	74,0	5,14	14,39
4. Trichloressigsäure	112,8	—	—
5. Dichloressigsäure	433,7	—	—
6. Monochloressigsäure	4570	—	—

	65°	100°	Verhältniss.
7. Ameisensäure	28950	2138	13,55
8. Milchsäure	29340	2128	13,80
9. Essigsäure	—	—	—
10. Schwefelsäure	180,0	14,10	12,77
11. Oxalsäure	1516	118,6	12,80
12. Weinsäure	13660	929	14,71
13. Aepfelsäure	35310	—	—
14. Bernsteinsäure	—	7976	—
15. Citronensäure	44810	3088	14,53
16. Phosphorsäure	—	3880	—
17. Arsensäure	—	4005	—

Dividirt man in den Tab. I—XVII die Zeiten durch die entsprechenden Werthe der vorigen Tabelle, so wird dadurch die Beziehung der Umwandlungscurven auf den gleichen Massstab erzielt. Hierbei ist noch eine kleine Correction erforderlich, da die zu verschiedenen Zeiten benutzten Amidlösungen nicht ganz gleiche Stickstoffmengen gaben. Da die meisten Versuche mit einer Lösung angestellt wurden, welche pro Cubikcentimeter 26,60 Mgrm. Stickstoff gab, so habe ich die anderen Versuchsreihen proportional auf diese Menge reducirt. Die Zeit entspricht dann der Entwicklung von 13,30 Mgrm. Stickstoff.

Durch diese Rechnungen gewinnen wir folgende Uebersicht.

Tab. XIX.

1. Salzsäure				2. Salpetersäure			
65°,	$t = 72{,}1$	100°,	$t = 4{,}98$	65°,	$t = 75{,}2$	100°,	$t = 5{,}35$
0,208	4,39	0,402	6,65	0,200	4,22	0,374	6,51
0,417	7,47	0,803	11,52	0,400	7,48	0,748	11,09
0,625	10,09	1,205	14,65	0,599	9,73	1,122	14,13
0,833	12,02	1,807	17,48	0,798	11,70	1,683	17,14
1,041	13,58	2,410	19,34	0,997	13,28	2,244	18,81
1,250	14,86	3,012	20,42	1,197	14,60	2,805	20,14
1,667	16,85	4,016	21,74	1,596	16,55	3,740	21,28
2,082	18,26			1,995	18,13		
2,500	19,38			2,394	19,17		

3. Bromwasserstoffsäure.

65°,	$t = 74{,}0$	100°,	$t = 5{,}14$
0,202	4,30	0,389	6,59
0,405	7,48	0,778	11,25
0,607	9,84	1,167	14,39
0,810	11,83	1,749	17,18
1,012	13,39	2,335	19,60
1,215	14,52	2,918	20,27
1,620	16,56	3,891	21,77
2,024	18,05	4,864	22,42
2,429	19,11		

4. Trichloressigsäure.

65°,	$t = 112{,}8$
0,133	3,11
0,266	5,48
0,399	7,55
0,532	9,16
0,798	11,92
1,064	13,72
1,330	15,40
1,596	16,46
2,128	18,20

5. Dichloressigsäure.

65°,	$t = 433{,}7$
0,069	2,35
0,138	3,89
0,277	6,63
0,415	8,54
0,554	10,00
0,692	11,55
0,830	12,31
0,969	13,10
1,107	13,98
1,246	14,56

6. Monochloressigsäure.

65°,	$t = 4570$
0,105	4,17
0,315	7,26
0,630	10,57
0,945	12,86
1,260	14,65
1,576	15,76
1,891	17,16
2,521	18,80
3,151	21,12

7. Ameisensäure.

65°,	$t = 28950$	100°	$t = 2138$
0,099	4,46	0,056	2,78
0,199	6,40	0,112	4,19
0,298	7,86	0,225	6,64
0,447	9,48	0,337	8,26
0,597	10,89	0,674	11,62
0,796	12,13	1,070	13,35
1,194	14,33	1,347	14,96
1,990	16,93	2,021	17,45
		2,694	18,98

8. Milchsäure.

65°	$t = 29340$	100°	$t = 2128$
0,098	4,07	0,113	4,16
0,196	5,94	0,226	6,33
0,294	7,37	0,338	7,82
0,442	9,51	0,677	11,21
0,589	10,46	1,015	13,39
0,785	11,91	1,354	15,30
1,178	14,34		
1,963	17,43		

9. Schwefelsäure.

65°	$t = 1800$	100°	$t = 15{,}10$
0,083	2,60	0,213	5,55
0,167	4,75	0,426	8,80
0,333	7,69	0,709	11,63
0,500	9,67	1,064	13,46
0,667	11,13	1,418	14,15
0,833	12,44	2,128	15,73
1,000	13,30	2,836	16,90
1,167	14,02	4,256	18,20
1,333	14,59		

11. Oxalsäure.

65°	$t = 1516$	100°	$t = 118{,}6$
0,040	3,13	0,126	6,65
0,079	5,31	0,253	9,42
0,119	6,57	0,506	11,97
0,158	7,69	0,759	12,88
0,237	9,20	1,012	13,32

12. Weinsäure.

65°	$t = 13660$	100°	$t = 929$
0,105	4,96	0,129	5,49
0,211	6,97	0,259	7,97
0,316	8,45	0,517	10,51
0,422	9,43	0,775	12,21
0,632	11,37	1,550	15,35

65°	$t = 1516$	100°	$t = 118{,}6$	65°	$t = 13660$	100°	$t = 929$
0,316	10,19	3,036	15,01	1,054	13,53	2,326	17,24
0,356	10,45	7,084	16,70	1,897	16,33	3,101	18,57
0,396	10,95	12,14	17,89	3,163	18,43	4,651	20,24
0,475	11,59						
0,950	13,11						
1,900	14,60						

13. Aepfelsäure.

65°	$t = 35310$
0,041	3,14
0,082	4,45
0,163	6,36
0,245	7,53
0,408	9,32
0816	12,32
1,223	14,22
1,631	15,46

14. Bernsteinsäure.

100°	$t = 7376$
0,060	3,04
0,186	5,73
0,361	8,14
0,542	10,05
0,903	12,72

15. Citronensäure.

65°	$t = 44810$	100°	$t = 3088$
0,032	3,49	0,078	5,29
0,064	4,82	0,175	7,28
0,129	6,26	0,272	8,85
0,193	7,65	0,466	10,30
0,321	9,14	0,933	13,06
0,581	11,15	1,399	14,57
0,964	13,15	1,865	15,49
1,607	15,41	3,264	18,26

16. Phosphorsäure.

100°	$t = 3880$
0,004	2,68
0,008	3,82
0,016	5,32
0,031	6,89
0,093	8,69
0,217	9,78
0,379	10,70
0,742	12,18
1,113	13,62
1,856	15,08

17. Arsensäure.

100°	$t = 4005$
0,090	8,06
0,180	9,24
0,360	10,43
0,720	12,01
1,079	13,52
1,798	14,93
2,877	16,42

Essigsäure und Bernsteinsäure bei 65° habe ich nicht in vorstehende Tabelle aufnehmen können, weil die Reaction zu langsam verlief; Bernsteinsäure bei 100° musste ich etwas extrapoliren, weil die für längere Zeit angesetzten Versuche mir durch einen Zufall verunglückt sind.

Die ausgezogene Curve der Tafel stellt den theoretischen Umsetzungsvorgang der Gleichung $\frac{y}{a-y} = Ct$ gemäss dar. Wie man sieht, verlaufen die Punktreihen 1 bis 3, der Salz-, Salpeter- und Bromwasserstoffsäure zugehörig, steiler als

die Normalcurve, indem sie bis zum gemeinsamen Kreuzungspunkt unterhalb, darüber hinaus oberhalb derselben liegen. Hierdurch wird angedeutet, dass im Laufe des Vorganges ein beschleunigendes Moment zur Wirkung gelangt. Dasselbe ist in der That durch die Gegenwart des neutralen Ammoniaksalzes gegeben, welches während der Reaction entsteht. Aus früheren Versuchen[1]) geht hervor, dass die einbasischen Säuren in gewissen Fällen bei Gegenwart ihrer Neutralsalze stärker wirken, als ohne dieselbe, und durch einige vorläufige Versuche habe ich mich überzeugt, dass gleiches bei der Umwandlung des Acetamids stattfindet. Zur numerischen Berechnung dieses Einflusses wären Specialuntersuchungen erforderlich, zu denen mir gegenwärtig die Zeit fehlt.

Die Punktreihe 4, der Trichloressigsäure gehörend, fällt mit der Normalcurve innerhalb der Fehlergrenzen zusammen. Dagegen geben die anderen einbasischen Säuren sämmtlich Punktreihen, die auf eine im Laufe des Vorgangs eintretende verzögernde Wirkung hinweisen, denn die ersten Hälften liegen oberhalb, die zweiten unterhalb der Normalcurve. Die Erklärung dieses Verhaltens bietet Schwierigkeiten, da von vornherein ein entgegengesetztes zu erwarten war. Bei der Entwicklung der Gleichung ist nämlich vorausgesetzt worden, dass die freie Säure in demselben Maasse durch Bildung ihres Ammoniaksalzes unwirksam gemacht wird, als die Zerlegung des Amids fortschreitet. Das gilt mit grosser Annäherung für die starken Säuren; für die schwachen dagegen, deren Ammoniaksalze durch die gleichzeitig freiwerdende Essigsäure merklich zerlegt werden, ist unzweifelhaft, dass gerade in den späteren Stadien der Reaction durch die Massenwirkung der Essigsäure mehr freie Säure vorhanden ist, als die Formel voraussetzt, und dass daher der Vorgang geschwinder verlaufen müsste. Das thatsächlich entgegengesetzte Verhalten kann daher rühren, dass das entstehende Neutralsalz eine Wirkung bei den in Rede stehenden Säuren ausübt, welche der bei den starken Säuren

[1]) Dies. Journ. [2] **28**, 209.

stattfindenden entgegengesetzt ist; diese Vermuthung, welche noch nicht experimentell geprüft ist, wird durch die Neigung der schwachen „einbasischen“ Säuren, saure Ammoniaksalze zu bilden, unterstützt. Andererseits ist es möglich, dass hier eine Tendenz zur Bildung des betreffenden Säureamids in Rechnung zu bringen ist; endlich kann das bei der Entwicklung der Gleichung angenommene Massenwirkungsgesetz unzutreffend sein. Hier harrt eine Fülle von Fragen der experimentellen Entscheidung.

Deutlich verschieden von den Curven der einbasischen Säuren verlaufen die der zweibasischen, namentlich in ihrem zweiten Theil. Während der erste Theil zuweilen (bei der Schwefelsäure) sich noch innerhalb des von einbasischen Säuren beherrschten Gebietes befindet, verläuft der zweite Theil gänzlich unterhalb desselben. Dies bedeutet, dass namentlich in der zweiten Hälfte der Reaction sich ein verzögernder Einfluss stark geltend macht. Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass es sich hier um die Bindung der freien Säure durch das entstandene Ammoniaksalz handelt; das resultirende saure Salz wirkt dann natürlich viel weniger zersetzend auf das Amid, als die freie Säure, oder es wirkt vielmehr nur noch der durch Wasser aus dem sauren Salz abgespaltene Antheil der freien Säure.

Bei den dreibasischen Säuren machen sich verzögernde Einflüsse, die auf gleiche Ursachen zurückzuführen sind, in noch prägnanterer Weise geltend, wie namentlich aus den der Phosphor- und Arsensäure zukommenden Reihen 16 und 17 zu ersehen ist.

Der Einfluss der Temperatur auf den Charakter der Curven ist geringfügig, fast Null. Die mit dem Strich versehenen Punkte, die bei 100° bestimmt sind, ordnen sich fast ohne Abweichung zwischen die unbezeichneten, bei 65° gefundenen, nur bei den zwei- und dreibasischen Säuren zeigen sie eine Tendenz, im zweiten Theil der Curve unterhalb der unbezeichneten zu liegen, entsprechend der auch anderweitig beobachteten Thatsache, dass steigende Temperatur die Bildung der sauren Salze befördert.

Alle diese Ergebnisse, welche aus der graphischen Dar-

stellung folgern, lassen sich gleichfalls durch Rechnung gewinnen. Zu diesem Zweck eignet sich am besten die Tabelle XIX, wenn man die beobachteten Stickstoffmengen zur Bestimmung des Ausdrucks $\frac{y}{a-y}$, speciell $\frac{y}{26{,}60-y}$ benutzt. Derselbe erhält nämlich für $y = 13{,}30$ den Werth eins, welchen wir in dieser Tabelle auch für die entsprechende Zeit angenommen haben. Da nun der fragliche Ausdruck nach der oben (S. 24) entwickelten Gleichung der Zeit proportional sein soll, so wird im Fall der Vorgang der Theorie entspricht, der Ausdruck $\frac{y}{26{,}60-y}$ der Zeit numerisch gleich sein; die auftretenden Unterschiede geben dann den Sinn und die Grösse der vorhandenen Abweichungen an. Ich gebe die bezüglichen Rechnungen in der folgenden Tabelle XX wieder; unter t stehen die Zeiten, unter f die Functionswerthe $\frac{y}{26{,}60-y}$.

Tab. XX.

Salzsäure.				Salpetersäure.			
65°		100°		65°		100°	
t	f	t	f	t	f	t	f
0,208	0,198	0,402	0,334	0,200	0,189	0,374	0,324
0,417	0,391	0,803	0,764	0,400	0,391	0,748	0,714
0,625	0,611	1,205	1,226	0,599	0,576	1,122	1,132
0,833	0,824	1,807	1,918	0,798	0,785	1,683	1,780
1,041	1,042	2,410	2,664	0,997	0,990	2,244	2,417
1,250	1,267	3,012	3,304	1,197	1,217	2,805	3,118
1,667	1,729	4,016	4,478	1,596	1,647	3,740	4,000
2,082	2,191			1,995	2,142		
2,500	2,688			2,394	2,581		

Bromwasserstoffsäure.				Trichloressigsäure.		Dichloressigsäure.	
65°		100°		65°		65°	
t	f	t	f	t	f	t	f
0,202	0,193	0,389	0,329	0,133	0,132	0,069	0,097
0,405	0,391	0,778	0,732	0,266	0,260	0,138	0,171
0,607	0,587	1,167	1,179	0,399	0,397	0,277	0,332
0,810	0,801	1,749	1,825	0,532	0,525	0,415	0,473
1,012	1,013	2,335	2,800	0,798	0,811	0,554	0,601
1,215	1,202	2,918	3,201	1,064	1,065	0,692	0,768

65°		100°		65°		65°	
t	*f*	*t*	*f*	*t*	*f*	*t*	*f*
1,620	1,649	3,891	4,510	1,330	1,375	0,830	0,862
2,024	2,112	4,864	5,366	1,596	1,623	0,969	0,971
2,429	2,553			2,128	2,169	1,107	1,108
						1,246	1,210

Monochloressigsäure.

65°			65°	100°	
t	*f*	*t*	*f*	*t*	*f*
0,105	0,186	0,099	0,201	0,056	0,117
0,315	0,376	0,199	0,317	0,112	0,187
0,630	0,659	0,298	0,420	0,225	0,333
0,945	0,936	0,447	0,554	0,337	0,450
1,260	1,227	0,597	0,693	0,674	0,776
1,576	1,455	0,796	0,838	1,070	1,008
1,891	1,819	1,194	1,169	1,347	1,286
2,521	2,411	1,990	1,751	2,021	1,908
3,151	3,853			2,694	2,492

Ameisensäure.

Milchsäure.

65°		100°	
t	*f*	*t*	*f*
0,098	0,181	0,113	0,185
0,136	0,288	0,226	0,312
0,294	0,383	0,338	0,417
0,442	0,556	0,677	0,728
0,589	0,648	1,015	1,013
0,785	0,810	1,354	1,354
1,178	1,170		
1,963	1,901		

Schwefelsäure.

65°		100°	
t	*f*	*t*	*f*
0,083	0,108	0,213	0,264
0,167	0,217	0,426	0,494
0,333	0,406	0,709	0,777
0,500	0,511	1,064	1,017
0,667	0,719	1,418	1,137
0,833	0,879	2,128	1,448
1,000	1,000	2,836	1,743
1,167	1,114	4,256	2,168
1,333	1,215		

Oxalsäure.

65°		100°	
t	*f*	*t*	*f*
0,040	0,133	0,126	0,334
0,079	0,250	0,253	0,548
0,119	0,328	0,506	0,818
0,158	0,406	0,759	0,939
0,237	0,529	1,012	1,003
0,316	0,621	3,036	1,296
0,356	0,690	7,084	1,687
0,396	0,700	12,140	2,055
0,475	0,772		
0,950	0,972		
1,900	1,217		

Weinsäure.

65°		100°	
t	*f*	*t*	*f*
0,105	0,629	0,129	0,260
0,211	0,355	0,259	0,428
0,316	0,466	0,517	0,053
0,422	0,549	0,775	0,849
0,632	0,746	1,550	1,365
1,054	1,035	2,326	1,842
1,897	1,590	3,104	2,314
3,163	2,256	4,651	3,182

Aepfelsäure.		Bernsteinsäure.		Citronensäure.			
65°		100°		65°		100°	
t	f	t	f	t	f	t	f
0,041	0,134	0,060	0,129	0,032	0,151	0,078	0,248
0,082	0,221	0,186	0,275	0,664	0,221	0,175	0,377
0,163	0,314	0,361	0,441	0,129	0,308	0,272	0,499
0,245	0,395	0,542	0,604	0,193	0,404	0,466	0,632
0,408	0,539	0,903	0,916	0,321	0,523	0,933	0,965
0,816	0,863			0,581	0,722	1,399	1,211
1,223	1,150			0,964	0,978	1,865	1,395
1,631	1,389			1,607	1,379	3,264	2,191

Phosphorsäure.		Arsensäure.	
100°		100°	
t	f	t	f
0,004	0,112	0,090	0,435
0,008	0,168	0,180	0,532
0,016	0,250	0,360	0,645
0,031	0,350	0,720	0,824
0,093	0,485	1,079	1,034
0,217	0,581	1,798	1,280
0,371	0,673	2,877	1,613
0,742	0,845		
1,113	1,050		
1,856	1,310		

Die Zahlen der vorstehenden Tabelle geben den numerischen Ausdruck für die oben aus der graphischen Darstellung gefolgerten Ergebnisse. Sie laden zu mancherlei Rechnungen ein; namentlich liegt der Versuch nahe, auf Grundlage der Guldberg-Waage'schen Theorie die Einführung der Nebenreactionen in den allgemeinen Ansatz zu bewerkstelligen und in den hierbei auftretenden neuen Constanten ein Mass für die Affinität der Bildung saurer Salze mehrbasischer Säuren zu suchen; ich verzichte indessen darauf, da zu einer erschöpfenden Discussion die experimentelle Grundlage mir noch bei weitem nicht ausgedehnt genug erscheint.

Durch die Verschiedenheit des Verlaufs der Umsetzung wird die Hauptaufgabe dieser Untersuchung, die Feststellung der Beziehungen zwischen den Reactionsgeschwindigkeiten und den Affinitätsgrössen, sehr erschwert. Setzt man die Geschwindigkeit umgekehrt proportional der

Zeit, welche zur Erreichung eines bestimmten Stadiums der Umsetzung erforderlich ist, so ist beim Vergleich der Säuren unter einander das Verhältniss der Geschwindigkeiten nicht constant, sondern abhängig vom gewählten Stadium. Am rationellsten wäre die Bestimmung der Geschwindigkeit für das erste differentielle Zeitintervall, da in demselben die Nebenreactionen sich noch nicht haben entwickeln können; um dies aber mit Erfolg ausführen zu können, müsste man über eine viel sicherere theoretische Grundlage und über weit reicheres Versuchsmaterial verfügen können, als gegenwärtig vorhanden ist. Ich habe mich begnügt, zum Vergleich die bereits oben gegebenen Zahlen heranzuziehen, welche die Zeiten der halbvollendeten Umsetzung des Acetamids angeben; sie sind in sofern vergleichbarer mit den durch Gleichgewichtsbeobachtungen gefundenen Affinitätswerthen, als auch letztere von den Einflüssen ganz analoger Nebenreactionen noch nicht haben befreit werden können.

Dividirt man die jeder Säure zukommende Zeit in die, welche der Salzsäure gehört, so erhält man die relativen Geschwindigkeiten der Umsetzung, bezogen auf Salzsäure = 1.

Tab. XXI. Relative Geschwindigkeiten.

	65°		100°	
Salzsäure	1,0000	100	1,0000	100
Salpetersäure	0,9588	98	0,9327	97
Bromwasserstoffsäure	0,9743	98	0,9690	98
Trichloressigsäure	0,6393	80	—	—
Dichloressigsäure	0,1663	40,8	—	—
Monochloressigsäure	0,01687	13,0	—	—
Ameisensäure	0,002663	5,16	0,002330	4,83
Milchsäure	0,002628	5,13	0,002340	4,85
Essigsäure	0,0005466	2,34	—	—
Schwefelsäure	0,4283	65,4	0,3532	59,4
Oxalsäure	0,05086	22,6	0,04199	20,5
Weinsäure	0,005644	7,51	0,005360	7,32
Aepfelsäure	0,002184	4,67	—	—
Bernsteinsäure	0,000650	2,55	0,0006244	2,50
Citronensäure	0,001608	4,01	0,001612	4,01
Phosphorsäure	—	—	0,001284	3,58
Arsensäure	—	—	0,001244	3,53

Die Zahlen für Essigsäure und Bernsteinsäure bei 65° habe ich, da die Umsetzung innerhalb 50 Tagen noch nicht bis zur Hälfte vorgeschritten war, durch den Vergleich der Zeiten beim Umsatz mit Salzsäure bis zu dem von diesen Säuren erreichten Grade berechnen müssen.

Die Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Affinitätsgrösse lässt sich auf Grundlage der Guldberg-Waage'schen Theorie folgendermaassen darstellen.

Wenn irgend eine Reaction zwischen zwei Stoffen stattfindet, so wird die Geschwindigkeit derselben gegeben sein durch

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k \cdot \mu \cdot \nu,$$

wo x die umgesetzte Menge, μ und ν die im Laufe des Processes sich vermindernden Mengen der Ausgangsstoffe bedeuten; alle Stoffe seien auf äquivalente Einheiten bezogen. Der Coëfficient k drückt die Geschwindigkeit des Vorganges für $\mu = \nu = 1$ aus. Es mögen nun durch den Vorgang zwei neue Stoffe entstehen, die auf einander eine solche Wirkung ausüben, dass die ursprünglichen Substanzen das Resultat derselben sind. Alsdann werden diese Vorgänge zu einem chemischen Gleichgewicht führen. Für die Rückbildung haben wir in analoger Weise zu setzen

$$\frac{\partial x'}{\partial t} = k' \cdot \mu' \cdot \nu',$$

wo die gestrichelten Buchstaben die entsprechende Bedeutung für die inverse Reaction haben. Für das chemische Gleichgewicht gilt alsdann die Bedingung $\frac{\partial x}{dt} = \frac{\partial x'}{dt}$ oder

$$k \cdot m \cdot n = k' \cdot m' \cdot n'$$

wo m, n, m', n' die dem Gleichgewicht entsprechenden bestimmten Werthe von μ, ν, μ', ν' sind.

Für den Fall, dass das chemische Gleichgewicht durch die Concurrenz zweier Säuren um eine Basis bedingt ist, habe ich früher[1]) gezeigt, dass die „Affinitätscoëfficienten" k und k' sich auflösen lassen in Factoren, welche von der

[1]) Dies. Journ. [2] **16**, 422 (1877).

Natur der Säuren und der Basen allein abhängig sind. Der Affinitätscoëfficient, welcher der Zersetzung eines Salzes durch eine Säure entspricht, ist von der Form $k = c \cdot \frac{\alpha \cdot \beta}{\alpha' \cdot \beta'}$ wo α und α' von der Säure, β von der Basis abhängt und c eine Constante ist. Der Coëfficient der inversen Reaction erhält die Form $k' = c \cdot \frac{\alpha' \cdot \beta}{\alpha \cdot \beta}$ und das Verhältniss $\frac{k}{k'}$, welches gleichzeitig das Verhältniss der Geschwindigkeiten darstellt, mit welcher die Wirkung der beiden Säuren auf dieselbe Basis erfolgt, hat den Werth

$$\frac{k}{k'} = \frac{\alpha^2}{\alpha'^2}.$$

Ich habe a. a. O. die Gründe auseinandergesetzt, welche mir wahrscheinlich gemacht haben, dass die Grössen α und α' nur von der Natur der Säure abhängen und das Mass ihrer Affinität zu den Basen ausdrücken. Diese charakteristischen Zahlen nenne ich die Affinitätsgrössen oder kurz Affinitäten der Säuren; durch dieselben wird die Intensität jeder Wirkung, welche eine Säure als solche ausübt, bestimmt. Das obige Resultat lässt sich somit formuliren: die Affinitätsgrössen verhalten sich wie die Quadratwurzeln aus den Geschwindigkeiten der durch sie verursachten Reactionen.

Die Umwandlung des Acetamids ist nun eine durch die Säuren als solche bedingte Reaction. In der obigen Tabelle habe ich zu den Werthen der relativen Geschwindigkeiten die Quadratwurzeln derselben gesetzt, welche somit den Affinitätsgrössen der betreffenden Säuren proportional sein sollen. Durch eine Reihe von früher [1]) publicirten Affinitätsmessungen, welche nach der Gleichgewichtsmethode angestellt worden sind, bin ich in der Lage, den Vergleich der nach der statischen und der dynamischen Methode gewonnenen Affinitätsgrössen bis zu einem gewissen Grade durchzuführen. Zwar sind die Zahlen nicht absolut vergleichbar, da sie bei verschiedenen Temperaturen gefunden

[1]) Dies. Journ. [2] **18**, 362.

sind und auch nicht vom Einfluss der je nach der Methode verschiedenen Nebenreactionen befreit sind, indessen wird sich doch entscheiden lassen, ob die vermuthete Beziehung existirt oder nicht.

Tab. XXII. Relative Affinitäten.

	a.	b.	c.
Salzsäure	100	100	98
Salpetersäure	98	97	100
Bromwasserstoffsäure	98	98	95
Trichloressigsäure	80	—	80
Dichloressigsäure	40,8	—	33
Monochloressigsäure	13,0	—	7,0
Ameisensäure	5,16	4,83	3,9
Milchsäure	5,13	4,85	3,3
Essigsäure	—	2,34	1,23
Schwefelsäure	65,4	59,4	66,7
Oxalsäure	22,6	20,5	—
Weinsäure	7,51	7,32	5,2
Aepfelsäure	4,67	—	2,82
Bernsteinsäure	2,55	2,50	1,45
Citronensäure	4,01	4,01	—
Phosphorsäure	—	3,58	—
Arsensäure	—	3,53	—

Die relativen Affinitäten der Spalte *a* sind aus den Geschwindigkeiten bei 65°, die der Spalte *b* aus denen bei 100°, die der Spalte *c* endlich aus Gleichgewichtsbestimmungen bei 20° mittelst der volumchemischen Methode erschlossen. Die enge Beziehung der drei Zahlenreihen ist unzweifelhaft; ihre Grössenordnung ist völlig dieselbe und die vorhandenen Abweichungen lassen sich erklären, resp. voraussehen. Ich habe schon oben darauf hingewiesen, dass bei den schwächeren Säuren die freie Essigsäure einen Theil des Ammoniaksalzes zerlegt und dass daher eine verhältnissmässige Beschleunigung des Vorgangs eintritt; eine zweite Beschleunigung wird durch die Essigsäure selbst bewirkt, welche sich dem Acetamid gegenüber keineswegs indifferent verhält, sondern dessen Umsetzung gleichfalls bewirkt, wie aus Tab. IX zu ersehen ist. Der Einwand, als rühre diese Wirkung nur vom Wasser her, ist nicht stichhaltig, denn die Wirkung des

Wassers ist eine viel langsamere. Ich kann über die letztere keine genauen Zahlen bringen, da sie durch geringe Verunreinigungen, welche sich bei der erforderlichen langen Digestionsdauer aus dem Glase auflösen, wesentlich beeinflusst wird, jedenfalls überschreitet sie aber nicht 0,8 bis 0,9 Mgrm. Stickstoff in 50 Tagen, während Essigsäure das Zehnfache liefert. Hier scheint die oben gegebene Erklärung der prädisponirenden Wahlverwandtschaften zu versagen; wie soll eine Reaction durch einen prädisponirenden Stoff befördert werden, der identisch ist mit einem der Umbildungsprodukte? Die Erklärung liegt in der Massenwirkung; zwei Molekeln Essigsäure binden ein Molekel Ammoniak energischer, als eines allein.

Es ist somit möglich, sich von den vorhandenen Differenzen Rechenschaft zu geben[1]) und die Annahme der durch die Molekulartheorie geforderten Beziehung zwischen Reactionsgeschwindigkeit und Affinitätsgrösse wird durch die durchgreifende Analogie der bezüglichen Zahlen mächtig unterstützt. Dies Resultat ist folgenreich auch nach anderer Richtung, denn es bestätigt die Voraussetzung, die bei der theoretischen Ableitung gemacht wurde, nämlich dass die Wirkung der Säuren durch specifische Affinitätscoefficienten bestimmt wird. In einer noch nicht zur Veröffentlichung reifen Arbeit haben sich dieselben Constanten für die Einwirkung der Säuren auf Calciumoxalat ergeben und auch für ganz andere Wirkungen scheinen sie bestimmend zu sein.

Ich schliesse diese Arbeit mit dem lebhaften Bewusstsein, wie wenig Fragen durch dieselbe erledigt und wie viele aufgeworfen sind. Ich nehme deshalb Gelegenheit, der naheliegenden Auffassung meiner in diesem Journal veröffentlichten vorläufigen Mittheilung, als beabsichtige ich mir dies Versuchsgebiet zu „reserviren“, entgegenzutreten. Niemand kann lebhafter als ich von der Nothwendigkeit möglichst vielseitiger Förderung der Affinitätslehre durchdrungen sein und freudiger Mitarbeiter auf diesem Gebiete willkommen

[1]) Die auffällig grosse Zahl für Monochloressigsäure rührt von einer beginnenden Zerlegung in Glycolsäure und Salzsäure her.

heissen. Gelten doch für diese grösste und allgemeinste Aufgabe der Chemie ganz besonders die Worte, in denen die Summe alles Forschens von berufener Seite gezogen wird: „Wir tasten ewig an Problemen".

Riga, December 1882.

Ueber phenylirte Kohlensäureäther und deren Ueberführung in Salicylsäure;

von

W. Hentschel.

Wie bei der Addition von Natriumäthylat und Kohlensäure äthylkohlensaures Natrium entsteht, so sollte man aus Kohlensäure und Phenolnatrium phenylkohlensaures Natrium erwarten: an Stelle dessen erhält man das Natronsalz der Salicylsäure. Es erhebt sich desshalb die Frage, ob nicht das phenylkohlensaure Natrium bei der erwähnten Synthese doch eine gewisse Rolle spiele. Dieser Gedanke tritt um so näher, wenn man erwägt, dass Kolbe schon 1860 aus Natrium, Phenol und Kohlensäure neben Salicylsäure phenylkohlensaures Natrium erhalten hat. In jener Arbeit war von demselben auch bereits eine Parallele gezogen zwischen Phenylkohlensäure und Oxybenzoësäure einerseits und Aethylkohlensäure und Oxypropionsäure andererseits.

Es gelingt in der That, dem quantitativen Verlauf des Processes der Darstellung von Salicylsäure unter der Annahme der primären Bildung von phenylkohlensaurem Natron in folgenden zwei Gleichungen Ausdruck zu geben:

1. $CO_2 + C_6H_5ONa = CO\begin{matrix}OC_6H_5\\ONa\end{matrix}$.

2. $CO\begin{matrix}OC_6H_5\\ONa\end{matrix} + C_6H_5ONa = C_6H_4\begin{matrix}ONa\\O\\C\,ONa\end{matrix} + C_6H_5OH$.

Dass Kolbe schon 1860 dieser Annahme nahe stand, beweist auch dessen Hinweis auf die ganz ähnlichen Beziehungen zwischen Aethylschwefelsäure und Isäthionsäure und auf die Bildung der letzteren bei dem Aetherprozess.

Alle diese Beziehungen gewinnen einige Wahrscheinlichkeit durch die Baumann'sche Synthese der Phenylschwefelsäure und deren Ueberführung in die isomere Phenolsulfonsäure. — Baumann hat auch seinerseits nicht versäumt, auf die Analogie dieses Processes mit dem Salicylsäureprocess hinzuweisen und den letzteren ähnlich wie oben auszulegen.

Wirklich haben die Kolbe'sche Synthese der Salicylsäure und die Baumann'sche Synthese der Phenolsulfonsäure viel Gemeinschaftliches: bei der Synthese der Phenolsulfonsäure wirkt in der Pyroschwefelsäure das Schwefelsäureanhydrid auf Phenolnatrium; der Unterschied zwischen beiden Reactionen besteht nur darin, dass das phenylschwefelsaure Salz sich leicht isoliren lässt, während das phenylkohlensaure Natron bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Phenol und Natrium nur als Nebenproduct, bei dem neueren Verfahren der Salicylsäuredarstellung aber gar nicht mehr auftritt. Den weiteren Verlauf des Kolbe'schen Verfahrens zur Darstellung der Salicylsäure interpretirt Baumann[1]) wenig glücklich in folgender Weise, wobei der Kürze halber nur die von Baumann gegebenen Formeln angezogen sein mögen:

1) $C_6H_5ONa + CO_2 = CO\langle\begin{matrix}OC_6H_5\\ONa\end{matrix}$.

2) $CO\langle\begin{matrix}OC_6H_5\\ONa\end{matrix} = C_6H_4\langle\begin{matrix}OH\\C\,O\,ONa\end{matrix}$.

3) $C_6H_4\langle\begin{matrix}OH\\C\,O\,ONa\end{matrix} + NaOH = C_6H_4\langle\begin{matrix}ONa\\C\,O\,ONa\end{matrix} + H_2O$.

4) $CO\langle\begin{matrix}OC_6H_5\\ONa\end{matrix} + H_2O = C_6H_5OH + NaHCO_3$.

Jedenfalls laufen die hier formulirten Annahmen von dem Eintreten von Natronhydrat in die Reaction, sowie von der Bildung sauren kohlensauren Natrons auf Willkürlichkeiten hinaus.

Die Voraussetzung Baumann's von der primären Bildung des phenylkohlensauren Natrons beim Einwirken von Kohlensäure auf Phenolnatrium erfuhr desshalb wenig Berücksich-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 1907.

tigung, um so weniger als auch Baumann's Bemühungen, das fragliche Zwischenprodukt darzustellen, durchaus erfolglos blieben. Auch die 1860 von Kolbe beobachtete Bildung desselben schien in Vergessenheit gerathen zu sein und ist auch Baumann entgangen.

Mir ist die Darstellung des erwähnten Körpers in einfachster Weise durch Einleiten von trockener Kohlensäure in eine absolut alkoholische Lösung von Phenolnatrium gelungen; die Lösung des Phenolnatriums erstarrt hierbei zu einem Krystallbrei, der abfiltrirt und getrocknet, mit Phenolnatrium erhitzt, Salicylsäure giebt; und wenn eine Elementarverbrennung des Körpers es auch wahrscheinlich macht, dass in demselben eine Verbindung von gleichen Molecülen phenyl- und aethylkohlensaurem Natron vorliegt, so genügte mir fürs Erste der erwähnte Uebergang in Salicylsäure; in dem alkoholischen Filtrat liess sich ausserdem freies Phenol nachweisen, wodurch die Annahme von der Bildung jener Doppelverbindung eine weitere Stütze erhält.

Dass die Kolbe'sche Synthese der Salicylsäure in der That in dem oben angeführten Sinne verläuft[1]), konnte noch durch Ueberführung phenylirter Kohlensäureäther in Salicylsäure erhärtet worden. — Es sei hier zunächst einiges über die Bildung dieser Aether eingeschaltet:

Durch Erhitzen von Phenol mit Chlorkohlenoxyd im Rohr erhielt Kempf[2]) kohlensauren Phenyläther. Dieselbe Verbindung habe ich in grossem Massstabe durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine wässerige Lösung von Phenolnatrium dargestellt[3]); die Lösung erwärmt sich beim Einleiten des Gases und scheidet beim Erkalten Krystallmassen aus. Der Aether ist nicht ganz rein; zur Reinigung von etwas mitausgefälltem Phenol wird derselbe mit verdünnter Natronlauge gewaschen, mit Wasser ausgelaugt und

---

[1]) Ich kann dem nicht beipflichten. H. K.

[2]) Dies. Journ. [2] 1, 404.

[3]) Herr Richter hat vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium kohlensaures Phenyl durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in ein Gemisch von Phenol und Aluminiumchlorid dargestellt; der Schmelzpunkt des Aethers liegt nach Richter bei 88° (nicht bei 78°). E. v. M.

in einer Porzellanschale geschmolzen; das von dem heissen Wasser sich absondernde Oel erstarrt beim Erkalten und kann leicht so von Wasser befreit werden. Der Aether destillirt bei 301°—302° als wasserklare Flüssigkeit, welche in der Vorlage alsbald zu einem schneeweissen Krystallkuchen erstarrt; eine Elementaranalyse bestätigte seine Reinheit.

Es lassen sich nach dieser Methode zweifellos noch eine Reihe von Kohlensäureäthern darstellen; ich habe auch schon die o-Nitrophenylverbindung in derselben glatten Weise erhalten; dieselbe krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden rhombischen Tafeln. — Mit der weiteren Darstellung und Untersuchung solcher substituirter Phenyläther bin ich beschäftigt.

Auch der phenylätherkohlensaure Aethyläther Fatianow's[1]) kann in Salicylsäure übergeführt werden; derselbe wird bekanntlich durch Einwirkung von chlorameisensaurem Aethyläther auf Kaliumphenylat erhalten; ich habe in derselben Weise eine ganze Reihe substituirter Phenylkohlensäureäthyläther dargestellt, so einen Para-Chlorphenyl-, einen dreifach bromirten, einen Ortho-Nitrophenylkohlensäureäther, endlich ist in hiesigem Laboratorium die correspondirende Thymotinverbindung dargestellt worden; über diese und deren Umlagerung in Thymotinsäure werden demnächst von anderer Seite Veröffentlichungen folgen.

Der Gedanke, dass diese Aether zur Darstellung von Oxybenzoësäuren dienen könnten, lag um so näher, als schon vor längerer Zeit aus Phenol, Chlorameisensäureäther und Natrium Salicylsäureäther erhalten worden war;[2]) die von den genannten Forschern nicht näher interpretirte Synthese lief offenbar auf folgende Reactionen hinaus:

1) $C_6H_5OH + Na = C_6H_5ONa + H$,

2) $C_6H_5ONa + C_2H_5OCOCl = CO.OC_6H_5.OC_2H_5 + NaCl$,

3) $CO.OC_6H_5.OC_2H_5 = C_6H_4.OH.COOC_2H_5$,

d. h. es bildet sich zwischenlaufend phenylkohlensaurer Aethyläther, welcher sich intermolecular in Salicylsäureäther umlagert.

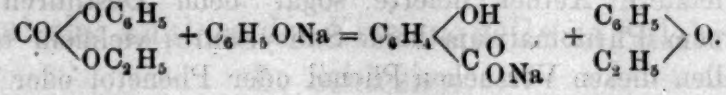
---

[1]) Fatianow, Jahresber. d. Chem. 1864, S. 477.

[2]) Wilm u. Wischin, Zeitschr. f. Chem. 1868, S. 16.

Ueberführung von phenylkohlensaurem Aethyläther in Salicylsäure.

Dieselbe bietet nach dem Vorstehenden nichts Ueberraschendes; erhitzt man phenylkohlensauren Aethyläther mit Phenolnatrium in äquivalenten Mengenverhältniss, so setzen sich die Körper in folgendem Sinne um:



Bringt man den Aether mit staubtrocknem Phenolnatrium in eine Retorte und erwärmt im Oelbad auf 200°, wobei durch einen constanten Wasserstoffstrom einerseits Schutz vor Verbrennung, andererseits ein möglichst vollkommenes Uebertreiben des Phenetols zu erzielen ist, so erhält man neben einem klaren Destillat von chemisch reinem Phenetol einen rückständigen Kuchen von neutralem salicylsauren Natron; das letztere wird von Wasser leicht aufgenommen, und die Lösung erstarrt auf Zusatz von Salzsäure zu einem Krystallbrei schwach gefärbter Salicylsäure. — Das Ueberraschende ist, dass sich hierbei keine äthylirte Salicylsäure bildet, was indess vielleicht in der Unbeständigkeit der alkylirten Oxybenzoësäuren seine Erklärung findet; es wäre zu versuchen, ob Aethylsalicylsäure beim Destilliren mit Phenol — Phenetol giebt, es wäre dann jener Austritt des Aethyls aus dem Salicylsäuremolecül als ein secundärer Vorgang aufzufassen.

Durch diese Umsetzung erscheint mir die Annahme, dass Kohlensäure auf Phenolnatrium in erster Linie ätherificirend wirke, und dass das so entstandene phenylkohlensaure Natron erst mit einem zweiten Molecül Phenolnatrium Salicylsäure bilde, durchschlagend erwiesen. Wenn demnach in dem Kolbe'schen Salicylsäureprocess, wie in der angeführten Umlagerung des Kohlensäureäthers in Salicylsäure, ein Molecül Phenolnatrium blos durch sein Natrium zur Geltung kommt, so entsteht die Frage, ob die Ueberführung der phenylkohlensaure Salze und Aether in Salicylsäure nicht auch auf anderem Wege zu bewerkstelligen sei; wie etwa durch Ueberwärmen (nach Baumann's Vorgang).

Hierauf bezügliche Versuche sind nicht angestellt worden. Dagegen wurde durch Digeriren von phenylkohlensaurem Aethyl mit Natrium zwar eine äusserst lebhafte Einwirkung beobachtet, aber keine Salicylsäure erhalten; dasselbe negative Resultat trat mir beim Digeriren des Diphenylcarbonats mit Natrium oder alkoholischer Natriumlösung entgegen; der letztere Aether lieferte sogar beim Destilliren mit trocknem Phenolnatrium keine Salicylsäure; vielmehr treten bei allen diesen Versuchen Phenol oder Phenetol oder auch ein Gemenge von beiden auf. Ich gedenke die Versuche in dieser Richtung fortzusetzen.

Die Ueberführung des Diphenylcarbonats in Salicylsäure

gelingt aber in glattester Weise durch Destilliren des Carbonats mit trocknem Natriumäthylat im Wasserstoffstrome; die Umsetzung erfolgt quantitativ nach folgender Gleichung:

$$CO\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix} + C_2H_5ONa = C_6H_4\begin{matrix}OH\\C\,O\\ONa\end{matrix} + C_6H_5OC_2H_5.$$

Das bei 78° schmelzende Carbonat löst das Natriumäthylat auf und giebt beim Erhitzen ein Destillat von chemisch reinem Phenetol, der Rückstand ist neutrales salicylsaures Natron, welches bei umsichtiger Leitung des Prozesses auf Zusatz von Salzsäure gänzlich ungefärbte Salicylsäure ausscheidet.

Beim Destilliren mit geschmolzenem Natronhydrat zerfällt das Diphenylcarbonat in salicylsaures Natrium und Phenol, die etwa bei 150° eintretende Reaction ist so heftig, dass selbst ein Theil des über 300° siedenden Carbonats mit übergerissen wird. Diese Prozesse verlaufen so glatt, dass eine technische Verwerthung derselben in Anbetracht der leichten Darstellbarkeit des Diphenylcarbonats nicht ausgeschlossen erscheint.

Es entsteht endlich die Frage, ob die angeführten Umlagerungen nicht auch die Synthese der substituirten Oxybenzoësäuren im Allgemeinen, wie die der mehrfach hydroxylirten Benzoësäuren und deren Derivate ermöglichen. Ich

beschäftige mich auch in dieser Richtung und führe nur noch an, dass mir bisher die Darstellung von Metaoxybenzoësäure aus Tribromphenylkohlensäureäther nicht gelang.

Organisch-chemisches Laboratorium des Kgl. Polytechnikums.

Dresden, im December 1882.

Chemische Analyse der Kronenquelle zu Salzbrunn in Schlesien;

von

Theodor Poleck.

Die Kronenquelle in Salzbrunn gehört zu dem Complex von Mineralquellen, welche im Salzbrunner Thale zwischen Waldenburg und Freiburg, am Rande des Niederschlesischen Kohlenbeckens, innerhalb eines ziemlich engen Kreises und in nicht weiter Entfernung von einander entspringen. Von diesen Quellen sind der Ober- und Mühlbrunnen schon seit sehr langer Zeit für Heilzwecke im Gebrauch und sie sind es, welche den Ruf von Salzbrunn begründet haben.

Die Kronenquelle, welche sich in dem Corridor des Gasthofes zur Krone, gegenwärtig im Besitz des Herrn Ad. Scheumann befindet, ist nach den mir gemachten Mittheilungen zwar schon seit 1818 bekannt, ihr Wasser wurde aber nicht zu Heilzwecken benutzt. Erst im Jahre 1879 wurde ihre Zusammensetzung durch eine vorläufige Analyse des in Flaschen übersandten Wassers von Dr. Ziureck in Berlin festgestellt.

Die Quelle wurde nun aufs Neue gefasst, durch zweckmässige Bauten wurden seitliche heterogene Wasserzuflüsse abgesperrt und nachdem dies erreicht war, eine erneute umfassende Analyse in Aussicht genommen, und die Ausführung derselben in meine Hand gelegt.

Die Kronenquelle entspringt in einem 75 Cm. weiten und 3,3 Meter tiefen Brunnenschacht aus grobkörnigem Kohlensandstein, wie dies aus einigen herausgeschlagenen Stücken aus dem Boden des Schachtes hervorgeht. Durch ein in Höhe von 92 Cm. über der Schachtsohle angebrachtes Abflussrohr wird der Stand des Wassers regulirt. Die Mächtigkeit der Quelle wird auf 500 Liter in der Stunde veranschlagt.

Am 6. October 1880 entnahm ich persönlich an Ort und Stelle das Wasser der Mineralquelle zur Analyse und

verband damit die nöthigen Vorarbeiten und Beobachtungen an der Quelle. Zu diesem Zweck war der Brunnen leer gepumpt worden. er füllte sich während meiner Anwesenheit mit dem Wasser. Die Kohlensäure-Entwickelung war mässig, eine Kerze brannte noch unmittelbar über dem Wasserspiegel.

Das Wasser ist völlig klar, farb- und geruchlos, namentlich, auch beim Schütteln in halbgefüllter Flasche, frei von Geruch nach Schwefelwasserstoff und von sehr reinem, angenehm prickelnden und seiner Zusammensetzung entsprechenden, schwach alkalischsalzigen, nur wenig eisenhaften Geschmack. Diesen letzteren büsst es beim Aufbewahren ein, da sich die geringe Menge Eisencarbonat als Eisenhydroxyd am Boden der Flasche absetzt. Im Uebrigen hält es sich vortrefflich. Wasser, welches im December 1880 geschöpft worden war, war im April 1882 vollkommen klar, farb- und geruchlos und von demselben angenehmen Geschmack, wie frisch geschöpftes Wasser.

Blaues Lackmuspapier wurde von dem Wasser schwach geröthet, nach dem Erhitzen geröthetes Lackmuspapier stark gebläut.

Die Temperatur des Wassers war 10,5° bei einer Lufttemperatur von 17,3°.

Das specifische Gewicht des Wassers wurde unter Einhaltung der nothwendigen Vorsichtsmaassregeln zu 1,00216 gefunden.

Das Wasser für die quantitative Analyse wurde in meiner Gegenwart in Flaschen mit Glasstopfen und Glasballons gefüllt. Die Analyse sowohl, wie das Eindampfen grösserer Quantitäten des Wassers wurde in dem, unter meiner Leitung stehenden Laboratorium des pharmaceutischen Instituts zu Breslau ausgeführt und die Bestimmung der Kohlensäure an der Quelle nach der Methode von Fresenius vorbereitet, wie überhaupt die von diesem Chemiker vorgeschlagenen bewährten Methoden im Allgemeinen eingehalten wurden. Einige Bestimmungen, darunter die Bestimmung des Lithiums, wurden später wiederholt controlirt.

Durch die Analyse des Wassers wurden in wägbarer Menge nachgewiesen: Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Magnesium, Strontium, Aluminium, Eisen, Mangan, Chlor, Schwefelsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure und Kieselsäure; in nicht wägbarer Menge: Brom, Jod, Borsäure, Baryum und Nickel. Es konnten nicht nachgewiesen werden: Arsen, Titansäure, schwere Metalle, Ammoniak und Salpetersäure. Organische Substanzen waren nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Da ich in einem besonderen, im Verlag von Maruschke und Berendt in Breslau 1882 erschienenen Schriftchen die Originalzahlen und die Berechnung der Analyse mitgetheilt habe, so kann ich mich hier auf die Mittheilung der Resultate beschränken.

Aus den analytischen Daten berechnet sich nachstehende Zusammensetzung der Kronenquelle. Sie wird controlirt durch die Verwandlung sämmtlicher Chlormetalle und Carbonate in Sulfate, wie aus der Nebeneinanderstellung der betreffenden Resultate hervorgeht, in welcher die Carbonate als Monocarbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet sind.

Die Kronenquelle enthält in 1000 Grm. Wasser:

Chlornatrium	0,05899	Grm.	berechn.	als	Sulfat	0,07160	Grm.
Kalium-Sulfat	0,04086	„	„	„	„	0,04086	„
Natrium-Sulfat	0,18010	„	„	„	„	0,18010	„
Natrium-Carbonat	0,55060	„	„	„	„	0,73763	„
Lithium- „	0,00620	„	„	„	„	0,00922	„
Calcium- „	0,43990	„	„	„	„	0,69826	„
Magnesium- „	0,23288	„	„	„	„	0,33268	„
Strontium- „	0,00198	„	„	„	„	0,00246	„
Mangan- „	0,00118	„	„	„	„	0,00155	„
Thonerde	0,00047	„	„	„	„	0,00156	„
Eisen-Carbonat	0,00595	„	„	„	Eisenoxyd	0,00370	„
Aluminium-Phosphat	0,00036	„	„	„	solches	0,00036	„
Kieselsäure	0,03460	„	„	„	solche	0,03460	„
Summe	1,55407	Grm.				2,01458	Grm.
Abdampf-Rückstand bei 180° getrocknet	1,56300	„			Sulfate direct gefunden	2,01500	„

Unter Berechnung der Carbonate als Bicarbonate ($HNaCO_3$) und sämmtlicher Salze ohne Krystallwasser ergiebt sich daher nachstehende Zusammensetzung der Kronenquelle in 1000 Grm. Wasser:

Chlornatrium	0,05899	Grm.
Natrium-Sulfat	0,18010	„
Kalium-Sulfat	0,04085	„
Natrium-Bicarbonat	0,87264	„
Lithium- „	0,01140	„
Calcium- „	0,71264	„
Magnesium- „	0,40477	„
Strontium- „	0,00280	„
Mangan- „	0,00181	„
Eisen- „	0,00913	„
Aluminium-Phosphat	0,00036	„
Thonerde	0,00047	„
Kieselsäure	0,03460	„
Summe aller Bestandtheile	2,33057	Grm.

In unwägbarer Menge sind vorhanden: Brom, Jod, Borsäure, Baryum, Nickel.

Die freie Kohlensäure beträgt in 1000 Ccm. Wasser 849,4 Ccm. bei 10,5° und 740 Mm. des mittleren Barometerstandes in Salzbrunn während des Sommers.

Die Zahlen der vorstehenden Analyse werden an die Stelle derjenigen zu setzen sein, welche Fresenius in seiner Schrift[1]) und auf Seite 310 des 25. Bandes dieser Zeitschrift zur Vergleichung mit der Zusammensetzung des von ihm analysirten Oberbrunnens zu Salzbrunn benutzt hat. Sie gehören der oben erwähnten vorläufigen Analyse der Kronenquelle durch Dr. Ziureck an, in welcher der Lithiongehalt der Quelle quantitativ nicht bestimmt worden war. Fresenius hatte von der gegenwärtigen Analyse der Kronenquelle keine Kenntniss erhalten, obwohl deren Hauptresultate bereits in der von Prof. Dr. Scheidlen verfassten Schrift „Die Kronenquelle zu Obersalzbrunn in ihrer Bedeutung als Natron-Lithionquelle, 1881“ veröffentlicht worden waren.

Die chemische Zusammensetzung der Kronenquelle stellt sie in die Reihe der alkalisch-salinischen Säuerlinge, und ihr verhältnissmässig nicht unbedeutender Gehalt an doppeltkohlensaurem Lithium neben Natron in jene der stärkeren Natron-Lithiumquellen.

Der reine Geschmack ihres Wassers, der geringe Eisengehalt, sowie der Umstand, dass sie nur eine Spur organischer Substanzen und keine Zersetzungsprodukte derselben enthält, ist ein Vorzug, welcher auch die Haltbarkeit ihres Wassers bedingt. Wasser, welches fast $1^1/_2$ Jahr in meinem Keller gelagert hatte, war völlig farb- und geruchlos geblieben und hatte sich den reinen, der Kronenquelle eigenthümlichen Geschmack bewahrt. Von seinen Bestandtheilen hatte es nur den geringen Gehalt an Eisen-Bicarbonat durch Oxydation zu Eisenhydroxyd eingebüsst, im Uebrigen war es völlig unverändert geblieben.

Laboratorium des Professor Poleck in Breslau.

---

[1]) Fresenius, Chemische Analyse des Oberbrunnens zu Salzbrunn in Schlesien. Wiesbaden. C. W. Kreidel's Verlag. 1882. S. 20—23.

Beiträge zur Kenntniss der Wolframverbindungen;

von

Dr. G. von Knorre.

Mit dem Studium des Wolframs und seiner Verbindungen haben sich viele namhafte Forscher beschäftigt und werthvolle Arbeiten darüber geliefert; wenn aber dennoch die Untersuchung der Wolframverbindungen noch nicht als abgeschlossen zu betrachten ist, und noch viele Punkte der Aufklärung bedürfen, so liegt dieser Umstand hauptsächlich an der grossen Mannigfaltigkeit und der oft recht complicirten Zusammensetzung der Verbindungen. Es schien mir daher nicht überflüssig, wenn ich versuchte, die Kenntniss der Wolframverbindungen durch das Studium mehrerer derselben noch zu erweitern strebte.

Zunächst untersuchte ich einige Verbindungen, welche in das interessante Gebiet der Wolframbronzen, der Reductionsprodukte der sauren wolframsauren Salze gehören.

Wöhler[1]) stellte zuerst durch Reduction von glühendem saurem Natriumwolframiat mit Wasserstoff einen goldgelben krystallisirten Körper dar, welchem er die Formel $Na_2O + 2WO_2$ beilegte. Malaguti[2]) nahm darauf seinen Analysen zufolge für jene Verbindung die Zusammensetzung $Na_2WO_4 + W_2O_5 = Na_2W_3O_9$ an, welche seitdem auch allgemein anerkannt wurde.

Scheibler[3]) stellte später durch Elektrolyse von geschmolzenem sauren Natriumwolframiat eine blaue Bronze dar, für welche er die Formel $Na_2WO_4 + 2W_2O_5$ aufstellte. Eine Kaliumwolframbronze hat zuerst Laurent[4]) durch Reduction von saurem Kaliumwolframiat mit Wasserstoff

---

[1]) Pogg. Ann. 2, 350.
[2]) Ann. Chim. Phys. [2] 60, 271.
[3]) Dies. Journ. 83, 321.
[4]) Ann. Chim. Phys. [2] 67, 219.

erhalten; diese Verbindung krystallisirt in schönen indigovioletten Nadeln. Man hielt diese Bronze allgemein für analog mit der Natriumverbindung $Na_2W_3O_9$ zusammengesetzt und gab ihr deshalb die Formel $K_2W_3O_9$; eine Analyse ist aber nie gemacht worden.

Zettnow[1]) beschreibt ausserdem eine Kaliumbronze von der Formel $K_2WO_4 + 4WO_2$, deren Existenz je doch wie später zu zeigen, nicht erwiesen ist.

Endlich giebt Scheibler (a. a. O.) an, eine Lithiumbronze durch Reduction von geschmolzenem sauren Lithiumwolframiat mit Zinn erhalten zu haben; dieselbe hat die Farbe des blau angelaufenen Stahles und krystallisirt in vierseitigen Tafeln und Blättchen.

In neuester Zeit hat Philipp[2]) die Natriumwolframbronzen einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Philipp unterscheidet folgende Bronzen:

$Na_5W_6O_{18}$ (gelb)
$Na_4W_5O_{15}$ (gelbroth)
$Na_2W_3O_9$ (purpurroth)
$Na_2W_5O_{15}$ (blau)

Ein werthvolles Hülfsmittel bei der Analyse dieser Körper ist die schon früher von Philipp und Schwebel[3]) gefundene Thatsache, dass die sonst gegen chemische Agentien so sehr widerstandsfähigen Bronzen durch ammoniakalische Silberlösung leicht zersetzt werden; es scheidet sich Silber aus und Natriumwolframiat geht in Lösung. Die Menge des ausgeschiedenen Silbers ist ein Mass für den Sauerstoff, welcher von den Bronzen bei vollständiger Oxydation aufgenommen wird.

Es war wünschenswerth, auch die Bronzen des Kaliums einer genaueren Untersuchung zu unterziehen. Diese Aufgabe habe ich übernommen und verdanke die Anregung dazu Herrn Dr. Philipp.

Indessen bin ich nicht auf dem Gebiete der Wolfram-

---

[1]) Pogg. Ann. **130**, 262.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **15**, 499—510.
[3]) Das. **12**, 2234.

bronzen stehen geblieben, sondern habe später vielfach auch andere Wolframverbindungen untersucht.

Die Wolframsäure bildet eine so grosse Reihe verschiedener Salze, wie wenige andere Säuren; es ist mir gelungen, diese Reihe noch durch neu dargestellte Salze zu erweitern.

Der Ausführung des speciellen Theiles der Arbeit ist folgende Eintheilung zu Grunde gelegt: auf einen Abriss über die Methoden der Analyse folgen:

A. Wolframbronzen;
B. Wolframsaure Salze und
C. Metawolframsaure Salze.

Methoden der Analyse.

Bezüglich der Analyse von Wolframbronzen sei auf die Angaben von Philipp[2]) verwiesen. Zur Bestimmung der Silbermenge, welche aus ammoniakalischer Silberlösung ausgeschieden wird, erhitzt man auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale das feine Pulver der Bronze mit der Silberlösung ca. $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde lang, rührt von Zeit zu Zeit um, und setzt zuweilen frisches Ammoniak hinzu. Bei den Natriumbronzen genügt es einmal aufzukochen. Die Kaliumbronze wird aber im letzteren Falle, wie viele Versuche zeigten, nur sehr unvollständig zersetzt. Die Farbe des Silbers variirt sehr; sie schwankt zwischen grauweiss und schwarz. Das Silber wird zweckmässig mit einer sehr verdünnten Lösung von Ammoniumnitrat ausgewaschen; denn benutzt man dazu Wasser, so läuft das Silber durch das Filter. Nach dem Glühen und Wägen muss dasselbe stets in Salpetersäure aufgelöst werden, um den dabei verbleibenden Rückstand von der Menge des Silbers in Abzug zu bringen.

Die Bildung dieses Rückstandes kann zweierlei Ursachen haben. Erstens kann die Bronze von dem sich ausscheidenden Silber mechanisch umhüllt und so der weiteren Einwirkung entzogen werden; dieser Fall tritt besonders dann ein, wenn die Bronze nicht fein genug gepulvert ist und

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 15, 500—502.

nicht für Umrühren Sorge getragen wird, oder wenn die betreffende Bronze an und für sich schwer angreifbar ist; löst man in diesen Fällen das ungeglühte Silber in Salpetersäure auf, so kommt die unveränderte Bronze bald zum Vorschein. Zweitens kann der Rückstand des Silbers auch veranlasst sein durch eine Ausscheidung des schwer löslichen sauren Ammoniumwolframiats (resp. Natriumammonium- oder Kaliumammoniumwolframiats). Man thut deshalb wohl daran, stets für einen grossen Ueberschuss von Ammoniak zu sorgen und die Lösung warm zu filtriren, um normale, leicht lösliche Wolframiate in Lösung zu haben. Ausserdem ist stets ein sehr feines Pulver der Bronze anzuwenden.

Beachtet man die angegebenen Vorsichtsmassregeln, so beträgt der Rückstand bei Natriumbronzen selten mehr als 1% und bei der Kaliumbronze, die etwas schwerer aufgeschlossen wird, fast nie mehr als 2% (meistens ca. 1%) vom Gewichte derselben. Da 216 Thle. Silber äquivalent 16 Thln. Sauerstoff sind, so ist die Genauigkeit der Methode eine grosse, und der Rückstand beeinflusst die Resultate kaum. Bronzen mit höherem Wolframsäuregehalt (z. B. $Na_2W_5O_{15}$) müssen, um vollständig aufgeschlossen zu werden, bei höherem Druck mit ammmoniakalischer Silberlösung behandelt werden. Erhitzt man dieselben während mehrerer Stunden auf 120—135° in zugeschmolzenen Röhren, so ist die Zersetzung eine vollständige.

Philipp (a. a. O.) hat bei der Silberbestimmung für die auf verschiedenen Wegen dargestellte Bronze $Na_2W_5O_{15}$ meist niedrigere Resultate erhalten als der Berechnung entspricht (statt der berechneten Menge von 17,91% Ag fand er 15,21% und 16,3% Ag). Philipp vermuthet, dass der Silberverlust dadurch bedingt werde, dass während des längere Zeit (7—8 Stdn.) fortgetetzten Erhitzens in zugeschmolzenen Röhren sich ein kleiner Theil des fein zertheilten Silbers löse.

Vom Verfasser wurden, um hierüber ein endgültiges Urtheil zu bekommen, diesbezügliche Controlversuche gemacht.

Eine Kaliumbronze, die bei zwei Bestimmungen in offener Schale 19,8% Ag ergab, lieferte bei einstündigem

Erhitzen auf 130° im zugeschmolzenen Rohr 19,5% Ag; diese Differenz ist, besonders wenn man die Umrechnung auf Sauerstoff in Betracht zieht, nur sehr geringfügig. Als aber eine Kaliumbronze, die bei zwei Bestimmungen in offener Schale 19,5% Ag ergab, neun Stdn. auf ca. 130° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wurde, lieferten zwei Proben nur 16,6% Ag. Philipp's Vermuthung wird dadurch vollkommen bestätigt. Ist man gezwungen bei höherem Druck aufzuschliessen, so verkürze man also die Operation so viel als möglich.

Philipp und Schwebel[1]) haben gefunden, dass sich die Bronzen in einer kochenden alkalischen Lösung von Ferridcyankalium leicht lösen. Hierauf gestützt, wurde vom Verfasser versucht, eine zweite Methode zu ermitteln, um diejenige Menge des Sauerstoffs, welche zur vollständigen Oxydation nöthig ist, zu bestimmen. Die Lösung der Bronzen in alkalischer Lösung von Ferridcyankalium beruht offenbar darauf, dass dieselben unter Bildung von Ferrocyankalium zu wolframsauren Salzen oxydirt werden. Die Erwartung liegt nahe, durch Titriren des gebildeten Ferrocyankaliums mittelst Kaliumpermanganat (nach der Methode von A. de Haen[2]) die zur vollständigen Oxydation nothwendige Sauerstoffmenge zu bestimmen.

Die Methode von de Haen leidet durch den Umstand, dass es nicht leicht ist die Endreaction (röthlich gelbe Farbe) ohne vorherige Uebung richtig zu erkennen. Verfasser benutzte deswegen als Hülfsmittel zur Erkennung der Endreaction ein Taschenspektroskop mit bestem Erfolge; der geringste Ueberschuss von Kaliumpermanganat, der sich für das unbewaffnete Auge noch kaum als röthlich gelbe Farbe bemerkbar macht, wird dann durch die charakteristischen fünf Absorptionsstreifen[3]) des Kaliumpermanganats erkannt. Man bringt dabei zweckmässig vor das Becherglas,

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 12, 2234.

[2]) Vgl. Fresenius, quantit. Anal. 6. Aufl. S. 498.

[3]) Die Streifen liegen zwischen den Frauenhofer'schen Linien D und F.

in welchem sich die zu titrirende Flüssigkeit befindet, eine leuchtende Flamme, und stellt das Spektroskop so auf, dass die Lichtstrahlen der Flamme das Glas und die Flüssigkeit diametral durchlaufen müssen. Man erhält dann sowohl beim Einstellen von Kaliumpermanganat auf eine Lösung von Ferrocyankalium, als auch bei der Titration gewogener Mengen von Ferridcyankalium (vor dem Titriren natürlich zu Ferrocyankalium reducirt) ausgezeichnet mit einander übereinstimmende Resultate. Das Titriren der Bronzen wurde so ausgeführt, dass zu einer abgewogenen Menge derselben Ferridcyankalium im Ueberschuss zugesetzt wurde und dann mit Kali- oder Natronlauge so lange gekocht wurde, bis sich die Bronze vollkommen gelöst hatte; alsdann wurde das gebildete Ferrocyankalium in der verdünnten, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung durch Titriren bestimmt. Man erhält aber leider stets zu hohe Resultate, und zwar wurden meist 0,2—0,3% Sauerstoff zuviel gefunden. Wenn man die Genauigkeit der Bestimmung des Silbers in Betracht zieht, so muss man gestehen, dass die Methode mit Ferridcyankalium keine brauchbaren Resultate liefert.

Zur Controle wurde versucht, gewogene Mengen von Eisenoxydulsalzen in gleicher Weise durch Ferridcyankalium zu oxydiren und das gebildete Ferrocyankalium zu titriren. Aber auch diesmal wurden viel zu hohe Zahlen erhalten; das kann seinen Grund nur darin haben, dass sich mehr Ferrocyankalium bildet, als dem zu oxydirenden Körper entspricht. In der That lässt sich auch nach dem Kochen von Ferridcyankalium mit Alkali Ferrocyankalium in der Flüssigkeit nachweisen; säuert man nach dem Abkühlen mit verdünnter Schwefelsäure an und fügt Eisenchlorid hinzu, so nimmt die Flüssigkeit eine grüne Färbung an, und setzt nach einiger Zeit einen Niederschlag von Berlinerblau ab: ferner gehört eine nicht unbeträchtliche Quantität von Kaliumpermanganat dazu, um die röthlich gelbe Färbung zum Vorschein zu bringen, während sonst 1—2 Tropfen dazu genügen. Eine frisch bereitete Lösung von Ferridcyankalium giebt mit Eisenchlorid nur eine bräunliche Färbung; es ist aber bekannt, dass sich bei längerem Stehen der Lösung

Ferrocyankalium bildet, und alsdann mit Eisenchlorid auch eine grünliche Färbung entsteht. Vielleicht bedingen geringe Quantitäten von organischen Körpern (Staub etc.) diese Reduction; dieselbe stört allerdings gar nicht bei der Bestimmung des Ferridcyankaliums durch Titration, da dann eine vollkommene Reduction zu Ferrocyankalium nöthig ist; wohl aber erklärt sie vollkommen, warum man beim Titriren der Bronzen und der Eisenoxydulsalze ungenaue Resultate erhält.

Uebrigens lässt sich in vielen Fällen der zur vollständigen Oxydation der Bronzen erforderliche Sauerstoff auch — wie ich mich durch eine Anzahl von Versuchen überzeugt habe — auf einfache Weise und mit befriedigenden Resultaten durch die Gewichtszunahme beim oxydirenden Glühen bestimmen, wenn auch nicht ganz mit der Genauigkeit, wie bei der Silberbestimmung.

Zur Bestimmung des Wolframsäure- und Alkaligehaltes der Bronzen kann das Filtrat vom metallischen Silber benutzt werden. Es ist dann aber nöthig einen grossen Ueberschuss von ammoniakalischer Silberlösung anzuwenden (auf 1 Th. Bronze 2—3 Th. $AgNO_3$); hierdurch erleichtert man sich später die vollständige Abscheidung der Wolframsäure. Zunächst wird das Filtrat durch Abdampfen vom überschüssigen Ammoniak befreit; enthält nämlich eine wolframsäurehaltige Lösung viel Ammoniak, so erhält man nach dem Kochen mit Salpetersäure nicht gelbe Wolframsäure, sondern ein weisses Produkt, welches auch durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure kaum gelb wird, eine Thatsache die noch der Erklärung harrt.

Nach dem Abdampfen fällt man durch Aufkochen mit überschüssiger Salpetersäure die Wolframsäure aus und lässt die Flüssigkeit ca. 12 St. stehen. Die alsdann abfiltrirte Wolframsäure wird mit einem Gemisch von gleichen Volumen Wasser und Salpetersäure (sp. Gew. 1,2) ausgewaschen und aus dem Filtrate das Silber durch Salzsäure als Chlorsilber gefällt. Im Filtrate vom Chlorsilber wird endlich das Al-

kali nach den bekannten Methoden als Chlorid oder Sulfat bestimmt; oft scheidet sich dabei noch eine kleine Menge Wolframsäure aus, die abfiltrirt und zusammen mit der Hauptmenge geglüht und gewogen wird.

Hat man genügendes Material für Analysen zur Disposition, so ist es empfehlenswerther und genauer zur Bestimmung der Wolframsäure und des Alkalis die von Wöhler angegebene Zersetzung der Bronzen durch Glühen mit Schwefel im bedeckten Tiegel zu benutzen. Um sicher eine vollständige Zersetzung zu erlangen, erhitzt man mehrmals mit neuen Portionen von Schwefel. Das erhaltene grauschwarze Schwefelungsprodukt wird durch Erhitzen mit Königswasser leicht oxydirt. Die Wolframsäure wird nach vollständiger Oxydation direct abfiltrirt, ohne dass es nöthig wäre die Flüssigkeit zur Trockne zu verdampfen. Das Auswaschen geschieht mit verdünnter Salpetersäure von der angegebenen Concentration. Im Filtrate sind nur selten Spuren von Wolframsäure nachzuweisen. Das Alkali wird bei dieser Methode stets als Sulfat bestimmt, da sich durch Oxydation des Schwefelungsproduktes schon eine überschüssige Schwefelsäuremenge gebildet hat.

Die Wolframiate werden durch Erhitzen mit Schwefel auch zersetzt. Man kann daher zunächst die Gewichtszunahme, welche eine Bronze durch das Oxydiren erleidet, bestimmen, und dann erst die Wöhler'sche Methode anwenden.

Die Bronzen können ferner auch nach Scheibler's Verfahren[1]) durch Schmelzen mit Aetzbaryt in Silbergefässen aufgeschlossen werden; indessen ist für Bronzen das Wöhler'sche Verfahren der grösseren Einfachheit wegen doch vorzuziehen. Werthvolle Dienste hat mir aber das Scheibler'sche Verfahren bei der Analyse der später zu beschreibenden achtfach-wolframsauren Salze geleistet, welche durch Schmelzen mit Schwefel nicht vollkommen zersetzt werden. Während des Schmelzens mit Barythydrat ist darauf zu achten, die Temperatur nur sehr langsam zu steigern, um

[1]) Dies. Journ. **83**, 323.

das sonst leicht eintretende heftige Spritzen zu vermeiden. Wegen der grossen Menge des auszuwaschenden Baryumsulfats fallen die Alkalibestimmungen nie so genau aus, als bei der Wöhler'schen Methode.

Die achtfach-sauren Salze können auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron im Platintiegel aufgeschlossen werden; auf die Alkalibestimmung muss dann allerdings verzichtet werden. Diese Methode ergiebt aber oft recht fehlerhafte Resultate, wenn man nicht gewisse Vorsichtsmassregeln beobachtet. Nach dem Lösen der Schmelze in Wasser zersetzt man das überschüssige, kohlensaure Natron durch allmähliches, vorsichtiges Hinzugiessen von Salzsäure. Da hierbei nicht zu vermeiden ist, das metawolframsaures Natrium ensteht, so fügt man Ammoniak im Ueberschuss hinzu, und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der Rückstand wird dann 1—2 Mal mit Königswasser eingedampft, und die ausgeschiedene Wolframsäure längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure ausgewaschen.

Die später zu beschreibenden Salze $Na_2W_2O_7$, $Na_2W_4O_{13}$, $Na_2W_5O_{16}$ etc. werden durch Behandeln mit Salzsäure nach der Scheele'schen Methode nur schwer vollkommen zersetzt. Wendet man aber die Salze in sehr fein gepulvertem Zustande an, so werden sie bei mehrmaligem Eindampfen mit Königswasser vollständig zersetzt.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Wolframsäure nach dem Glühen, wenn sie Spuren von Natrium enthält eine dunkelgrüne, bei geringem Kaligehalte dagegen, eine weisslichgelbe Farbe annimmt. Reine Wolframsäure zeigt während des Glühens eine orangegelbe und nach dem Erkalten eine strohgelbe Farbe.

A. Wolframbronzen.

Kaliumwolframbronze = $K_2W_4O_{12}$.

Es ist interessant, dass sich das Kalium bezüglich der Bildung von Bronzen wesentlich anders verhält, als das Natrium. Alle vom Verfasser angestellten Versuche beweisen, dass es nur eine einzige Kaliumbronze giebt.

Es ist dies die schon von Laurent (vgl. S. 49) dargestellte Verbindung; derselben kommt aber die Zusammensetzung: $K_2W_4O_{12}$ zu (nicht $K_2W_3O_9$, wie bisher angenommen).

Darstellung der Bronze $K_2W_4O_{12}$.

a. Anwendung von Wasserstoff oder Leuchtgas.

Die bequemste Methode der Darstellung besteht in der Reduction von saurem wolframsauren Kalium mit Wasserstoff oder Leuchtgas. Am besten wendet man Gemische an, welche auf 1 Mol. K_2O 3—4 Mol. WO_3 enthalten[1]). Benutzt man das Gemisch $K_2O + 4WO_3$, so ist es möglich, bei richtiger Leitung des Reductionsprozesses fast sämmtliches Salz in $K_2W_4O_{12}$ überzuführen.

Weniger saure Salze (als $K_2O + 4WO_3$) liefern stets als Nebenprodukt normales wolframsaures Kalium (K_2WO_4), das durch Extrahiren mit Wasser ausgelaugt werden kann z. B.: $3(K_2O + 2WO_3) + 2H = 2K_2WO_4 + K_2W_4O_{12} + H_2O$.

Auch $K_2O + 5WO_3$ und noch saurere Salze liefern die Verbindung: $K_2W_4O_{12}$; indessen wird dann nie ganz reine Bronze erhalten, sondern sie enthält wahrscheinlich etwas $K_2W_8O_{25}$ (vgl. S. 91); die Silberbestimmung ergiebt dann stets einen bedeutenden Rückstand (gefunden 7—9,5% vom Gewicht der Bronzen). Das durch Reduction erhaltene Produkt wird zunächst mehrmals mit siedendem Wasser und dann zu wiederholten Malen mit Kalilauge und Salzsäure behandelt. Um etwa gebildetes Wolfram oder Wolframoxyd zu entfernen, ist es zweckmässig auch Königswasser zur Reinigung zu verwenden. Durch Alkali wird die Verbindung: $K_2W_4O_{12}$ anscheinend in geringem Grade angegriffen. Ist die Bronze

[1]) Die Gemische wurden meistens dargestellt durch Zusammenschmelzen von K_2CO_3 und WO_3 in den berechneten Mengen.

von fremden Bestandtheilen schon ziemlich frei, so bedeckt sich das Wasser während des Kochens mit einem rothen, schillernden Häutchen von ganz fein zertheilter Bronze.

Es wurde versucht den Prozess der Reduction auch durch quantitative Bestimmungen zu verfolgen. Eine gewogene Menge Kaliumwolframiat wurde in einer tarirten Kugelröhre mit chemisch reinem Wasserstoff reducirt; die Operation scheiterte indessen an dem Umstande, dass es nicht möglich ist, ein constantes Gewicht zu erhalten; je länger man reducirend erhitzt, desto weiter schreitet auch die Reduction. Z. B. wurden bei Anwendung von $K_2O + 4WO_3$ Gewichtsverluste von 1,43—9,48% constatirt. Wenn WO_3 durch Reduction in WO_2 übergeführt wird, so entweichen 6,89% H_2O; in unserem Falle haben sich also auch schon beträchtliche Quantitäten von metallischem Wolfram gebildet.

Reducirt man die leicht schmelzbaren Gemische $2K_2O + 3WO_3$ und $K_2O + 2WO_3$, so befindet sich auf der Oberfläche eine Schicht von metallischem, zinnweissen Wolfram und unter dieser Schicht noch eine geringe Menge von $K_2W_4O_{12}$.

b. Anwendung von Zinn.

Statt Wasserstoff kann man auch Zinn auf geschmolzenes saures wolframsaures Kalium einwirken lassen. Man erhält am leichtesten eine reine Bronze, wenn man das Gemisch $K_2O + 2WO_3$ anwendet. Das Gemisch $2K_2O + 5WO_3$ lieferte dagegen bei kurzer Dauer des Prozesses (1/4 St.) und wenig Zinn ein Gemenge von $K_2W_4O_{12}$ mit $K_2W_8O_{25}$ (vgl. S. 91); dies Gemenge sieht im trockenen Zustande homogen aus und besitzt eine dunkelblaue bis schwarze Farbe; das Pulver ist schmutzig grün. Unter Wasser in der Porzellanschale erkennt man aber die röthlichen Krystalle von $K_2W_4O_{12}$ und noch besser kann man dies unter dem Mikroskop beobachten; es lassen sich deutlich rechteckige, rothe Prismen ($K_2W_4O_{12}$) und regelmässige, sechseckige blau gefärbte Täfelchen ($K_2W_8O_{25}$) unterscheiden.

Dauert aber die Einwirkung des Zinns längere Zeit (1/2—1St.) und wendet man dasselbe in grossen Mengen (bis

ca. 50% vom Gewicht des Wolframiates) an, so erhält man selbst noch aus $K_2O + 3WO_3$ reine Bronze $K_2W_4O_{12}$ in langen Nädelchen. Durch Einwirkung von Zinn auf $2K_2O + 3WO_3$ entsteht gar keine Bronze, oder nur Spuren von ihr; dagegen entstehen grössere Mengen von zinnweissem metallischen Wolfram neben einem grauen Produkt, das ein geringeres spec. Gew. als Wolfram besitzt (vgl. die Einwirkung von Zinn auf $Li_2O + 2WO_3$, S. 69).

Bei Anwendung von Zinn ist die Ausbeute stets viel geringer, als bei der Reduction durch Wasserstoff. Die Reinigung erfolgt, wie sub a. beschrieben.

Zink scheint dem Zinn ganz analog zur wirken.

c. Anwendung der Elektrolyse.

Sehr reine und schön krystallisirte Bronze (Prismen bis zu 1 Cm. Länge und 1 Mm. Stärke) erhält man durch Elektrolyse von dem geschmolzenen Gemische $K_2O + 2WO_3$. Zur Erzeugung des galvanischen Stromes wurde stets eine Clamond'sche Thermobatterie benutzt, welche im Voltameter in 14 Min. 100 Ccm. Knallgas entwickelte. Der positive Pol der Säule wurde mit einem Platintiegel, in dem sich das geschmolzene Salz befand, verbunden, und der negative Pol mit einem starken Platindraht, der fast bis zum Boden des Tiegels reichte. Von Zeit zu Zeit wurde der Draht herausgehoben und von der anhängenden Bronze bereit, die durch nachheriges Behandeln mit Wasser, Kalilauge, Salzsäure etc. gereinigt wird. Am Platintiegel entwickelt sich unter Aufschäumen Sauerstoff.

Sowohl Scheibler[1]) als auch Zettnow[2]) geben an, dass sich die Bronze am positiven Pole (Anode) abscheide; dann müsste sich aber der elektronegative Sauerstoff am negativen Pole abscheiden, was sehr unwahrscheinlich ist. Um ganz sicher zu gehn[3]), wurde eine Lösung von Kupfersulfat der Elektrolyse unterworfen; an demselben Pol, an welchen sich Kupfer absetzte wurde auch die Bronze gebildet (also an der Kathode).

---

[1]) Dies. Journ. **83**, 322.

[2]) Pogg. Ann. **130**, 262.

[3]) An der Thermobatterie waren die Pole nicht näher bezeichnet.

Uebrigens giebt Zettnow[1]) auch an, dass sich bei der Elektrolyse von Na_2WO_4 Natrium an der Anode und Sauerstoff an der Kathode abgeschieden hätte; auch das beruht wohl auf einem Irrthum.

Es scheinen auch immer Wolframoxyde durch die Elektrolyse zu entstehen, wenigstens ist die Grundmasse, in welcher die Krystalle von Bronze sitzen, stets bläulich gefärbt. Zur elektrolytischen Darstellung von $K_2W_4O_{12}$ kann man nur das Gemisch $K_2O + 2WO_3$ gebrauchen; über die Resultate mit anderen Gemischen wird später noch einiges mitgetheilt werden.

Eigenschaften der Bronze $K_2W_4O_{12}$.

Die Kaliumbronze steht ihrer Zusammensetzung nach in der Mitte zwischen den beiden Natriumbronzen $Na_2W_3O_9$ und $Na_2W_5O_{15}$. Philipp[2]) bemerkt, dass die Existenz der Natriumbronze $Na_2W_4O_{12}$ zwar wahrscheinlich, es ihm aber nicht gelungen wäre, dieselbe im Zustande der Reinheit zu gewinnen. Die Kaliumbronze liegt auch ihren physikalischen Eigenschaften nach in der Mitte zwischen $Na_2W_3O_9$ (purpurroth) und $Na_2W_5O_{15}$ (blau); die prismatischen Krystalle besitzen im trockenen Zustande eine röthlich-violette Farbe; das Pulver derselben hat aber eine schöne blaue Farbe. Unter Wasser nimmt die Bronze einen bedeutend röthlicheren Farbenton an, als sie im trockenen Zustande besitzt. Die durch Wasserstoff erhaltene Bronze ist zwar auch krystalisirt, aber nur unter dem Mikroskop erkennt man die Prismen, welche als langgestreckte Rechtecke erscheinen. Zu krystallographischen Messungen geeignete Krystalle konnten leider nicht erhalten werden. Den Glanz der Bronze kann man am besten beobachten, wenn man sie mit Wasser aufschüttelt und bei reflektirtem Sonnen- oder Lampenlicht betrachtet. Das blaue Pulver giebt mit Wasser aufgerührt eine Flüssigkeit, welche bei auffallendem Lichte blau, bei durchfallendem grünlich gefärbt ist und die Lichtstrahlen zwischen den Frauenhofer'schen Linien C und E am schwächsten absorbirt.

[1]) Pogg. Ann. **130**, 42.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **15**, 509.

Das spec. Gew. einer mit Wasserstoff aus K_2O+4WO_3 dargestellten Bronze betrug im Mittel 7,09 (gefunden 7,095 und 7,085); die durch Elektrolyse erhaltene Bronze ergab als Mittel aus drei Bestimmungen ein spec. Gew. von 7,135.

Resultate der Analysen.

Für die Zusammensetzung $K_2W_4O_{12}$ berechnen sich 92,25 % WO_3, 9,34 % K_2O und 21,47 % Ag (oder 1,59 % O).

Die Analysen I—IV sind von elektrolytisch dargestellten Bronzen; die übrigen stammen von verschiedenen mit Wasserstoff oder Leuchtgas bereiteten Bronzen her (mit Ausnahme von IX und X, welche durch Zinn aus K_2O+2WO_3 erhalten sind).

I. 0,9945 Grm. Bronze gaben, nach Wöhler's Methode analysirt 0,9150 Grm. WO_3 oder 92,00 % WO_3 und 0,1740 Grm. K_2SO_4, woraus sich 0,0940 Grm. oder 9,46 % K_2O berechnen.

II. 0,7510 Grm. Bronze lieferten 0,1620 Grm. oder 21,57 % Ag.

III. 0,3510 „ „ „ 0,0745 „ „ 21,23 „ „

IV. 0,4990 „ „ „ 0,1045 „ „ 20,94 „ „

V. Benutzt wurde die Wöhler'sche Methode. Angewandt 1,3940 Grm. einer Bronze, welche aus K_2O+4WO_3 mit Leuchtgas dargestellt war. Gefunden: 1,2925 Grm. oder 92,72 % WO_3 und 0,2315 Grm. K_2SO_4 daraus berechnen sich 0,1254 Grm. oder 9,00 % K_2O.

VI. 0,9300 Grm. der vorigen Bronze gaben 0,8630 Grm. oder 92,79 % WO_3 und 0,1555 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,0840 Grm. oder 9,03 % K_2O.

VII. Analyse mit Barythydrat. 1,3200 Grm. $K_2W_4O_{12}$ lieferten 1,2175 Grm. oder 92,23 % WO_3 und 0,2180 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,1177 Grm. oder 8,91 % K_2O.

VIII. 0,6635 Grm. Bronze (aus $2K_2O+5WO_3$) lieferten 0,1409 Grm. oder 21,24 % Ag; das Filtrat vom Silber wurde auch zur weiteren Analyse benutzt. Gefunden: 0,1190 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,6426 Grm. oder 9,68 % K_2O.

IX. 1,1025 Grm. Bronze reducirten 0,2348 Grm. oder 21,30 % Ag.

X. 1,1580 „ „ „ 0,2400 „ „ 20,72 „ „

XI. 0,7200 „ „ (aus $2K_2O+3WO_3$) lieferten 0,1594 Grm. oder 22,14 % Ag. Die Silbermenge ist etwas zu hoch gefunden, da die Bronze noch kleine Mengen Wolfram enthielt.

XII. 0,5780 Grm. $K_2W_4O_{12}$ (aus K_2O+2WO_3) reducirten 0,1254 Grm. oder 21,69 % Ag.

XIII. Es ist dies eine Bronze, welche von Hrn. Dr. Strohmeyer zur Untersuchung freundlichst übersandt wurde. 0,8035 Grm. gaben

0,1655 Grm. oder 20,60 % Ag. Die Bronze muss aus einem sehr sauren Salze (auf 1 Mol. K_2O ca. 5—6 Mol. WO_3) dargestellt gewesen sein, da der Silberrückstand sehr bedeutend war (0,0765 Grm. = 9,5 %).

1,3000 Grm. derselben Bronze nahmen nach dem Glühen bei Luftzutritt zu um 0,0195 Grm. oder 1,50 %.

Berechnet für $K_2W_4O_{12}$.		Gefunden.						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
WO_3	92,25	92,00	—	—	—	92,72	92,79	92,23
K_2O	9,34	9,46	—	—	—	9,00	9,03	8,91
Ag	21,47	—	21,57	21,23	20,94	—	—	—
		VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	
WO_3	92,25	—	—	—	—	—	—	
K_2O	9,34	9,68	—	—	—	—	—	
Ag	21,47	21,24	21,30	20,72	22,14	21,69	20,60	

Zahlreiche Versuche, welche darauf abzielten, eine andere Bronze als $K_2W_4O_{12}$ zu erhalten, waren resultatlos; deshalb will ich hier auch nur einige Punkte erwähnen.

Die gelben Natriumbronzen werden leicht erhalten durch Einwirkung von Zinn auf $2Na_2O + 3WO_3$; als das analoge Kaliumsalz angewandt wurde, konnte auch bei sehr variirten Versuchsbedingungen nie etwas von einer gelben Bronze erhalten werden (vgl. S. 59).

Reducirt man $5Na_2O$, $12WO_3 + 28$ aq mit Wasserstoff so können die Bronzen: $Na_5W_6O_{18}$ und $Na_2W_3O_9$ am leichtesten erhalten werden; Kaliumwolframiate liefern aber stets die Verbindung: $K_2W_4O_{12}$. Allerdings erhält man ein blau gefärbtes Produkt, ehe die Reduction zu $K_2W_4O_{12}$ vollendet ist. Aber zunächst ist es nicht möglich den blauen Körper frei von $K_2W_4O_{12}$ zu erhalten und ferner wird er durch Behandeln mit Kalilauge und Säuren zersetzt.

Ich halte es für wahrscheinlich, dass die erwähnte Blaufärbung nur durch Bildung von Wolframoxyden entsteht; es waren auch nicht einzelne Krystalle einer blauen Bronze zu erkennen, wie dies beim Natrium stets der Fall ist, sondern die ganze Masse war homogen blau gefärbt. Schmilzt man das Salz $5K_2O$, $12WO_3 + 11$ aq (oder $3K_2O$, $7WO_3 + 6$ aq) und unterwirft es der Elektrolyse, so soll nach Zettnow[1])

[1]) Pogg. Ann. **130**, 262—264.

eine neue Bronze von der Formel: $K_2WO_4 + 4WO_2$ entstehen; die Existenz derselben ist aber ganz unwahrscheinlich, wie aus dem Folgenden hervorgeht. Zettnow berechnet aus der Formel einen Gehalt von 0,80% K_2O und findet im Mittel 1,078%; es berechnen sich aber 7,90% K_2O (statt 0,80%). Wahrscheinlich rührt die geringe Menge des gefundenen Kalis davon her, dass das oxydirte Produkt durch Salzsäure nur schwer vollkommen zersetzbar war. Zettnow fand nach dem Glühen eine Gewichtszunahme von 5,33%; ich kann mir diese Thatsache nur dadurch erklären, dass die Masse noch metallisches Wolfram enthielt, zumal Zettnow beim Reinigen keine Oxydationsmittel (Königswasser etc.) anwandte. Bestärkt in dieser Annahme werde ich noch durch das hohe von Zettnow zu 7,60 bestimmte spec. Gew.

Das spec. Gew. aller Natriumbronzen (mit Zinn dargestellt) variirt nach Philipp[1]) zwischen 7,2 und 7,3. Nimmt man ähnliche Verhältnisse für etwaige, verschiedene Kaliumbronzen an, so ist für eine reine Bronze ein spec. Gew. von 7,60 unwahrscheinlich, da die elektrolytisch dargestellte Verbindung $K_2W_4O_{12}$ das spec. Gew. 7,135 besitzt.

Als vom Verfasser die Zettnow'sche Darstellungsweise befolgt wurde, resultirte eine dunkelblaue Krystallmasse, die aber durchaus nicht homogen ist, sondern aus röthlich violetten Prismen von $K_2W_4O_{12}$ und blauen, sechseckigen Täfelchen von $K_2W_8O_{15}$ besteht (vgl. S. 59).

Durch Elektrolyse des Gemisches $K_2O + 3WO_3$ erhält man die Verbindung: $K_2W_8O_{25}$ (s. S. 91). Bei der Elektrolyse von $2K_2O + 3WO_3$ resultirten geringe Mengen von $K_2W_4O_{12}$ und Wolfram, als schwarzes Pulver, wie es Zettnow[2]) bei der Elektrolyse von Na_2WO_4 erhielt.

Philipp[3]) hat gefunden, dass durch Zusammenschmelzen von rother oder blauer Natriumbronze mit normalem Natriumwolframiat die gelbe Bronze entsteht, bei Anwendung von letzterer und saurem Natriumwolframiat dagegen die blaue

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **15**, 506.
[2]) Pogg. Ann. **130**, 42–44.
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. **15**, 509.

Bronze. Es wurden die analogen Versuche mit $K_2W_4O_{12}$ angestellt. Durch Zusammenschmelzen von $K_2W_4O_{12}$ mit K_2WO_4 im Tiegel wurde metallisches Wolfram erhalten. Als $K_2W_4O_{12}$ mit dem Gemisch $2K_2O + 7WO_3$ zusammengeschmolzen wurde, resultirte die Verbindung: $K_2W_8O_{25}$ (siehe S. 91).

Ich glaube hierdurch erwiesen zu haben, dass die Existenz einer anderen Kaliumwolframbronze als $K_2W_4O_{12}$ mindestens sehr unwahrscheinlich ist.

Kaliumnatriumwolframbronzen.

1) $5K_2W_4O_{12} + 2Na_4W_5O_{15}$.

Eine von Th. Schuchardt in Görlitz bezogene Kaliumbronze gab nach mehrmaligem Behandeln mit Kalilauge und Königswasser ein Produkt, welches in zwei Versuchen 40,57 % und 40,71 % Ag lieferte. Die Bronze musste also viel Wolframoxyd resp. metallisches Wolfram beigemengt enthalten. Nach fortgesetzter Reinigung blieb schliesslich die Silbermenge constant und wurde zu 24,82 %, 24,75 % und 24,26 gefunden. Das gereinigte Produkt besass ein viel helleres Roth als $K_2W_4O_{12}$. Da nun bei Anwendung von reinen Kaliumsalzen ein analoges Produkt, für welches sich übrigens die Formel $K_4W_7O_{21}$ (verlangt 24,27 % Ag) aufstellen liesse, nie erhalten wurde, so lag die Vermuthung nahe, dass zur Darstellung der Verbindung ein unreines, stark natronhaltiges Kaliumsalz angewandt worden sei.

Es sollte daher versucht werden, Kaliumnatriumwolframbronzen darzustellen. Zu dem Ende wurde 1 Mol. des Salzes $5K_2O$, $12WO_3 + 11$ aq mit 1 Mol. $5Na_2O$, $12WO_3 + 28$ aq zusammengeschmolzen, und das Gemisch in einem langsamen Wasserstoffstrome bei nicht zu hoher Temperatur (dunkle Rothgluth) reducirt. Das Resultat war eine Bronze von prachtvoll dunkelpurpurrother Farbe.

Die Krystalle sind grösser und schöner ausgebildet als diejenigen der mit Wasserstoff dargestellten Bronze $K_2W_4O_{12}$; die Form ist aber im Uebrigen dieselbe; es sind scheinbar quadratische Prismen mit Endflächen, die unter dem Mikro-

skop als langgestreckte Rechtecke erscheinen. Das Pulver ist blau gefärbt. Das spec. Gew. ist 7,117 (gefunden 7,112 und 7,121).

Analysen:

I. 1,8877 Grm. der Bronze nahmen nach dem Oxydiren zu um 0,0328 Grm. oder 1,74 %. Zur weiteren Analyse wurde die Wöhler'sche Methode benutzt. Gefunden 1,7360 Grm. oder 91,96 % WO_3 und $K_2SO_4 + Na_2SO_4 = 0{,}3630$ Grm.

Die Lösung des Kalium- und Natriumsulfats wurde mit überschüssigem Platinchlorid auf dem Wasserbade eingedampft, bis der Rückstand eben nur noch feucht war; K_2PtCl_6 wurde alsdann abfiltrirt mit Alkohol ausgewaschen, durch Glühen in Wasserstoff reducirt, KCl ausgelaugt und endlich Pt gewogen. Gefunden 0,2472 Grm. Pt, entsprechend 0,2213 Grm. K_2SO_4 oder 0,1195 Grm. = 6,33 % K_2O $Na_2SO_4 = 0{,}3630$ Grm. — 0,2213 Grm. = 0,1417 Grm., entsprechend 0,0619 Grm. oder 3,28 % Na_2O. Aus den gefundenen Zahlen berechnet sich das Verhältniss von $Na_2O : K_2O : WO_3$ sehr annähernd wie 4 : 5 : 30 (nämlich 4 : 5,04 : 29,88). Das führt zur Formel: $5K_2W_4O_{12} + 2Na_4W_5O_{15}$.

II. 0,5400 Grm. Bronze reducirten 0,1317 Grm. oder 24,40 % Ag oder 1,81 % O).

Berechnet für $5K_2W_4O_{12} + 2Na_4W_5O_{15}$.		Gefunden. I.	II.
WO_3	92,38	91,96	—
K_2O	6,24	6,33	—
Na_2O	3,29	3,28	—
O	1,91	1,74	1,81

Die gereinigte Schuchardt'sche Bronze ist offenbar identisch mit der eben beschriebenen, denn erstere besitzt genau dieselben physikalischen Eigenschaften und ergab dieselben Silbermengen (vgl. S. 65 und Analyse II, oben). Ferner lieferten 0,9922 Grm. nach der Wöhler'schen Methode analysirt 0,9005 Grm. oder 91,76 % WO_3 (vorhin 91,96 % gefunden).

2) $3K_2W_4O_{12} + 2Na_2W_3O_9$.

Ein neu dargestelltes Gemisch $5K_2O$, $12WO_3 + 5Na_2O$, $12WO_3$ wurde wieder im langsamen Wasserstoffstrom reducirt, um die vorige Bronze nochmals zu gewinnen, allein es zeigte sich, dass dieses Mal eine andere Verbindung ent-

standen war. Es giebt wahrscheinlich eine ganze Anzahl von Verbindungen zwischen $K_2W_4O_{12}$ und Natriumbronzen. Das erhaltene Produkt war vollkommen homogen und der vorigen Bronze sehr ähnlich, besass aber eine Farbe, welche zwischen der von $K_2W_4O_{12}$ und von $5K_2W_4O_{12} + 2Na_4W_5O_{15}$ lag (etwas dunkler roth als die letztere Verbindung). Auch die Analysen weisen der neuen Bronze einen Platz zwischen $K_2W_4O_{12}$ und $5K_2W_4O_{12} + 2Na_4W_5O_{15}$ an.

Analysen:

I. 1,6532 Grm. der Bronze nahmen beim Oxydiren zu um 0,0269 Grm. oder 1,63 %.

Die weitere Analyse nach der Wöhler'schen Methode ergab 1,5297 Grm. oder 92,53 % WO_3 und 0,2795 Grm. $K_2SO_4 + Na_2SO_4$.

Ferner wurden gefunden 0,1962 Grm. Pt, entsprechend 0,1757 Grm. K_2SO_4, woraus sich 0,0949 Grm. oder 5,74 % K_2O berechnen. Na_2SO_4 = 0,2795 Grm. — 0,1757 Grm. = 0,1038 Grm., entsprech. 0,0453 Grm. oder 2,75 % Na_2O. Daraus berechnet sich das Verhältniss von $Na_2O : K_2O : WO_3$ = 2 : 2,8 : 18 oder annähernd zu 2 : 3 : 18; die Formel ist also:

$$3K_2W_4O_{12} + 2Na_2W_3O_9.$$

II. 1,3624 Grm. Bronze nahmen nach dem Oxydiren zu um 0,0218 Grm. oder 1,60 %.

Berechnet für $3K_2W_4O_{12} + 2Na_2W_3O_9$.		Gefunden. I.	II.
WO_3	= 92,76	92,53	—
K_2O	= 6,26	5,74	—
Na_2O	= 2,75	2,75	—
O	= 1,77	1,63	1,60

Als ein Gemisch von der Zusammensetzung $5K_2O$, $12WO_3 + 2$ ($5Na_2O$, $12WO_3$) im raschen Wasserstoffstrom bei höherer Temperatur (Rothgluth) längere Zeit erhitzt wurde, war das Salz schön goldgelb gefärbt.[1])

Zerschlägt man jedoch die einzelnen Stücke, so sieht man im Innern noch die bekannten, purpurrothen Krystalle. Deshalb wurde die ganze Masse im Mörser zerkleinert und dann noch einmal längere Zeit im Wasserstoffstrome reducirt.

[1]) $5K_2O, 12WO_3 + 5Na_2O, 12WO_3$ zeigt übrigens unter analogen Bedingungen diese Erscheinung auch.

Obgleich nun durch die Analyse schon die Bildung beträchtlicher Quantitäten von WO_2 nachgewiesen wurde, war das resultirende schön goldbraune Produkt doch noch nicht homogen, sondern enthielt gelbe und hellrothe Krystalle. Nach dem Reinigen mit Königswasser und Kalilauge betrug die Gewichtszunahme nach dem Oxydiren 2,05%. Merkwürdigerweise ist das Pulver dieses Gemisches auch noch schön blau. Mit Wasser aufgerührt erhält man eine Flüssigkeit, die bei durchfallendem Lichte blaugrün gefärbt ist.

Lithiumwolframbronzen.

Ueber Lithiumbronzen existirt nur die kurze Angabe von Scheibler (vgl. S. 50).

a. Anwendung von Wasserstoff.

Es wurden 22,335 Grm. des trocknen Salzes: $5Li_2O, 12WO_3$ in einer tarirten Kugelröhre reducirt. Nimmt man den Process $5Li_2O, 12WO_3 - 5O = 2Li_5W_6O_{18}$ (analog dem der Natriumverbindung) an, so müsste nach der Reduction ein Gewichtsverlust von 2,7% eintreten. Als der Verlust 0,659 Grm. (ca. 3%) betrug, war von einer Bronzebildung nichts zu bemerken, und das Salz war nur an einzelnen Stellen blau gefärbt. Deshalb wurde dasselbe gepulvert und nochmals ca. 1 St. reducirt. Nach der Reinigung mit H_2O, HCl,[1]) NH_3, HFl, H_2SO_4 wurde ein braunes, homogenes Produkt erhalten, welches unter Wasser Glanz zeigte, aber unter dem Mikroskop keine Krystalle erkennen liess. Die Verbindung schied aus ammoniakalischer Silberlösung 91,24% Ag (entsprechend 6,76% O) aus; nach dem Oxydiren wurde eine Gewichtszunahme von 6,95% gefunden. Mit der Wöhler'schen Methode kommt man nicht zum Ziel; am besten schliesst man mit kohlensaurem Natron im Platintiegel auf; gefunden wurden 105% WO_3. Im Filtrat von der Wolframsäure konnte kein

[1]) Das Behandeln mit Salzsäure verursacht, so lange noch lösliche Wolframiate vorhanden, stets eine schön blaue Farbe der Flüssigkeit. Es rührt dies wahrscheinlich davon her, dass etwas der stets in geringer Menge entstehenden Metawolframsäure durch WO_2 (oder W) zu blauem Oxyd reducirt wird.

Lithium nachgewiesen werden. Das braune Produkt besteht also wesentlich aus WO_2 (berechnet 7,40% O und 107,40% WO_3).

Aehnliche Resultate lieferte das Gemisch $2Li_2O + 3WO_3$; das hierbei entstehende braune Pulver nahm um 8,27% nach dem Oxydiren zu; es bestand also aus WO_2 mit etwas W.

Auch $Li_2O + 2WO_3$ verhält sich ebenso. Man darf sich bei diesen Versuchen nicht dadurch täuschen lassen, dass das Glas zu denjenigen Stellen, an welchen es mit dem Lithiumsalz in Berührung war mit einem dünnen Häutchen von Bronze überzogen ist. Die Bildung dieser Bronze ist ein secundärer Prozess und rührt nur davon her, dass von der Wolframsäure dem Glase etwas Kalium oder Natrium entzogen wird und sich alsdann eine Kalium- resp. Natrium-Bronze bildet. Bei Anwendung von schwer schmelzbarem Kaliglas entsteht vorwiegend $K_2W_4O_{12}$; leicht schmelzbares Glas dagegen lieferte gelbe Natriumbronze.

b. Anwendung von Zinn.

Durch Einwirkung von Zinn auf das geschmolzene Gemisch $Li_2O + 2WO_3$ konnte keine Bronze erhalten werden[1]); es entstanden aber relativ grosse Mengen eines grauen, stahlfarbigen, unter Wasser glänzenden Pulvers. Krystalle sind unter dem Mikroskop nicht zu erkennen, sondern das Pulver erwies sich als amorph. Der graue Körper ist ein zinnoxydhaltiges Lithiumwolframiat (siehe S. 94).

Aehnlich verhält sich auch $2Li_2O + 3WO_3$. (Durch Einwirkung von Zink erhält man den grauen Körper nicht, sondern nur etwas WO_2).

Lässt man Zinn längere Zeit ($^1/_2$—$1^1/_2$ St.) auf $5Li_2O$, $12WO_3$ einwirken, so entsteht wesentlich WO_2, während der vorhin erwähnte graue Körper nicht, oder doch nur in geringer Menge erzeugt wird.

Verkürzt man aber die Dauer der Einwirkung des Zinns

[1]) Durch Auskochen mit Wasser erhält man eine gelbe Flüssigkeit; verdunstet dieselbe an der Luft, so entstehen kleine, wohl ausgebildete, gelbe Krystalle, die an der Luft schnell verwittern. Eine qualitative Analyse derselben ergab die Anwesenheit von W, Li, Sn.

auf 10—15 Min., so erhält man neben WO_2 in der That auch einen blau gefärbten Körper, den man wohl mit der von Scheibler beschriebenen Lithiumbronze identificiren kann. Die Reinigung mit H_2O, HCl, KHO und Königswasser wurde fortgesetzt, bis unter dem Mikroskope das braune Oxyd nicht mehr bemerkbar war. Das gereinigte Produkt besitzt eine schwarzblaue Farbe. Dass dasselbe Lithium enthält, lässt sich am besten durch das Auftreten der rothen Lithiumlinie im Spektroskop erkennen, wenn man die Verbindung durch Schmelzen mit Na_2CO_3 im Platindraht-Oehr aufschliesst.

Analysen:

I. 1,3566 Grm. nahmen beim Oxydiren zu um 0,0169 Grm. oder **1,25 %**.

II. 1,2404 Grm. nahmen nach dem Oxydiren um 0,0155 Grm. oder **1,25 %** zu. Ferner wurden bei der Analyse nach der Wöhler'schen Methode 1,2020 Grm. oder **96,90 %** WO_3 gefunden. Leider fehlte es an Material zu weiteren Analysen.

Für $Li_2W_5O_{15}$ berechnen sich 1,37 % O und 98,81 % WO_3. Vielleicht ist die untersuchte Verbindung $Li_2W_5O_{15}$, worin ein Theil des Lithiums durch Natrium vertreten ist (Spuren von Natrium lassen sich in dem als Ausgangsprodukt verwendeten Li_2CO_3 schwer vermeiden).

c. Anwendung von Elektrolyse.

Bei der Elektrolyse von $5Li_2O$, $12WO_3$ scheiden sich an der Kathode schwarze Blättchen und Schüppchen aus. Dieselben sind indessen nicht als Bronze zu betrachten (da nach dem Oxydiren derselben keine Gewichtszunahme zu constatiren ist), sondern als ein Lithiumwolframiat, und zwar anscheinend $Li_2W_6O_{19}$.

1,0877 Grm. gaben, nach der Wöhler'schen Methode analysirt, 1,0652 Grm. oder 97,93 % WO_3; das würde der Verbindung: $Li_2W_6O_{19}$ entsprechen (berechnet 97,89 %).

Schmilzt man $5Li_2O$, $12WO_3$ im Platintiegel[1]) und giesst die Schmelze auf Porzelanscherben aus, so sind nach dem Erkalten auf der Oberfläche des Salzes stets ähnliche

[1]) Platingefässe wurden durch Erhitzen mit Lithiumsalzen stark angegriffen.

schwarze Schüppchen und Blättchen, wie die durch Elektrolyse erhaltenen. Die schwarze Farbe scheint auch hier durch eine geringfügige Reduction veranlasst zu sein (Platin ist im rothglühenden Zustande für H durchlässig). Wendet man einen Porcellantiegel an, so ist die Farbe des geschmolzenen Salzes grün bis dunkelgrün.

Es wäre wünschenswerth, auch noch andere Elemente auf ihre Fähigkeit Wolframbronzen zu bilden, zu untersuchen. Einige Vorversuche mit Silber, Thallium, Barium habe ich bereits angestellt, und sollen diese Versuche, falls es meine Zeit erlauben sollte, später weiter fortgesetzt werden.

B. Wolframsaure Salze.

Natriumsalze.

1. $5Na_2O$, $12WO_3 + 28$ aq (oder $3Na_2O$, $7WO_3 + 16$ aq).

Dies ist das am leichtesten rein zu erhaltende saure Natriumsalz und wird daher zweckmässig als Ausgangsprodukt zur Gewinnung von anderen Salzen benutzt. Man erhält es am bequemsten, wenn man genau die von Scheibler[1]) gemachten Angaben befolgt, nämlich eine Lösung von $Na_2WO_4 + 2$aq in der Siedhitze nach und nach unter Umrühren mit Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Schon die ersten Anschüsse sind meistens reines Salz (gefunden 14,01 und 14,05 % H_2O).

Unter den sauren Wolframiaten kommen Salze mit dem Sauerstoffverhältniss von Base zu Säure wie 1:7 [3:21] oder 1:7,2 [5:36] am häufigsten vor (Laurent's[1]) Parawolframiate). Lotz und Scheibler nehmen das Verhältniss 1:7 [$3R_2'O$, $7WO_3$], Laurent und Marignac das Verhältniss 1:7,2 ($5R_2'O$, $12WO_3$) an. Durch die Analyse lässt sich nicht leicht die eine oder andere Annahme entscheiden.

---

[1]) Dies. Journ. **83**, 278.
[2]) Ann. Chim. Phys. [3] **21**, 54.

Z. B. berechnen sich für obiges Natriumsalz bei Annahme des Verhältnisses:

	1:7	1:7,2
Na_2O	8,87	8,61
WO_3	77,41	77,38
H_2O	13,72	14,01
	100,00	100,00

Marignac[1]) fand bei der Zusammenstellung der vorhandenen analytischen Resultate von Alkalisalzen das Verhältniss von Base zu Säure im Mittel = 1:2,403 (oder das Sauerstoffverhältniss 1:7,209). Ferner fand er, dass die entwässerten Natrium- und Kaliumparawolframiate beim Schmelzen mit trockenem Natriumcarbonat 9,98% resp. 9,52% CO_2 austreiben.

	Berechnete CO_2-Menge für das Verhältniss 1:7,2	1:7	Gefunden.
Natriumsalz	9,95 %	9,72 %	9,98 %
Kaliumsalz	9,47 „	9,23 „	9,52 „

Dadurch erscheint die Annahme der Zusammensetzung $5R'_2O$, $12WO_3$ (1:7,2) als gerechtfertigter. Es bleibt aber immerhin noch wünschenswerth, sich nach weiteren Beweisen für obige Zusammensetzung umzusehen.

Scheibler[2]) hat gefunden, dass sich beim Schmelzen von Natriumparawolframiat ein neues Salz von der Zusammensetzung: $Na_2W_4O_{13}$ bildet; er nimmt folgende Zersetzungsgleichung an:

$$3Na_2O,\ 7WO_3 = 2Na_2O,\ 3WO_3 + Na_2O,\ 4WO_3.$$

Ich versuchte die Zersetzungsprodukte quantitativ zu bestimmen; daraus liesse sich dann mit viel grösserer Sicherheit auf die eine oder andere Zusammensetzung schliessen.

a. Das Salz: $5Na_2O,\ 12WO_3 + 28$ aq wurde geschmolzen, die Schmelze im Mörser zum gröblichen Pulver zerdrückt (nicht zerrieben) und zu wiederholten Malen mit kaltem Wasser extrahirt. Die Trennung des Auslaugewassers

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] 69, 41.
[2]) Dies. Journ. 83, 285, 286, 291.

vom Rückstand erfolgte durch vorsichtiges Dekantiren, nachdem derselbe sich klar abgesetzt hatte. Dauer der Extraktion 4 Tage. 7,8414 Grm. $5Na_2O$, $12WO_3$ ergaben 6,1023 Grm. oder 77,82% ungelösten Rückstand. Aus dem eingedampften Extraktionswasser krystallisirte $Na_2WO_4 + 2$ aq heraus; die Menge des gelösten Salzes betrug 1,7331 Grm. oder 22,12%

Also gefunden:

ungelöstes Salz	=	77,82
gelöstes „	=	22,12
		99,94

Der Rückstand erwies sich als $Na_2W_4O_{13}$ (vgl. Analyse I, S. 79). Daraus ergiebt sich aber, dass die Scheibler'sche Annahme des Zersetzungsprozesses nicht richtig sein kann, denn dann müssten 54,70% $Na_2W_4O_{13}$ (statt 77,82%) entstanden sein. Die Zersetzung muss nach einer der beiden Gleichungen:

$$\alpha)\ 3(5Na_2O, 12WO_3) = 7Na_2W_4O_{13} + 8Na_2WO_4$$

oder

$$\beta)\ 3(3Na_2O, 7WO_3) = 4Na_2W_4O_{13} + 5Na_2WO_4$$

stattfinden.

Für α) berechnen sich 74,66%, für β) 72,92% $Na_2W_4O_{13}$.

Das Salz $Na_2W_4O_{13}$ (aus dem Versuch α) muss also noch etwas Na_2WO_4 enthalten haben, da 77,82% (statt 74,66%) des ersteren gefunden wurden.

b. 6,5839 Grm. $5Na_2O$, $12WO_3$ wurden vier Mal mit kaltem Wasser unter öfterem Umrühren extrahirt. Dauer der Extraktion acht Tage.

Gefunden 3,6266 Grm. oder 55,08% ungelöstes Salz.

c. 4,1778 Grm. $5Na_2O$, $12WO_3$ wurden ganz analog b. behandelt, nur das vierte Mal statt kalten, siedendes Wasser benutzt. Dauer acht Tage. Es wurden gefunden 1,8990 Grm. oder 45,45% Rückstand und 2,2792 Grm. oder 54,55% gelöstes Salz.

Also gefunden:

Rückstand	=	45,45
gelöstes Salz	=	54,55
		100,00

Der Rückstand erwies sich auch als $Na_2W_4O_{13}$ (siehe Analyse II, S. 79).

Bei den folgenden Versuchen d bis f wurde das Salz $5Na_2O$, $12WO_3$ fein gepulvert nnd gesiebt angewandt. Nach dem Umrühren dauert dann das klare Absetzen des ungelösten Theiles ziemlich lange; deswegen dauerte das Extrahiren bei d bis f elf Tage,

d. 4,4252 Grm. des Salzes wurden fünf Mal mit kaltem Wasser behandelt. Der Rückstand betrug 1,6456 Grm. oder 37,19%.

e. Angewandt 4,2320 Grm. Behandelt wie in d, nur wurde das fünfte Mal siedendes Wasser angewandt. Rückstand = 1,5340 Grm. oder 36,25%.

f. 4,4316 Grm. wurden wie in e behandelt. Rückstand = 1,4652 Grm. oder 33,06%; derselbe erwies sich auch als $Na_2W_4O_{13}$ (siehe Analyse III, S. 79).

Aus dem Ergebnisse der Versuche a bis f lassen sich eine ganze Anzahl von Folgerungen ziehen. Die Menge des Rückstandes variirte von 33,06—77,82%; die Zusammensetzung desselben bleibt aber nichtsdestoweniger, wie die Analysen beweisen, stets dieselbe, nämlich $Na_2W_4O_{13}$. Daraus folgt, dass dies Salz je nach der Zeitdauer und anderen Umständen (Umrühren, Temperatur etc.) in grösserer oder kleinerer Menge in Lösung geht. Dass von dem beim Schmelzen gleichzeitig entstandenen Salze Na_2WO_4 (vgl. Versuch a) dem Rückstand beim Extrahiren keine Wolframsäure entzogen wird, beweist dessen stets constante Zusammensetzung; sonst müsste ein weniger saures Salz als $Na_2W_4O_{13}$ entstanden sein. Die Auslaugewässer von den Versuchen d—f wurden eingeengt, mit Chlorbarium versetzt und, nachdem sich der Niederschlag ($BaWO_4$) klar abgesetzt hatte, die Flüssigkeit abfiltrirt und auf Metawolframsäure geprüft. Es entstand in allen drei Fällen beim Zusatz von Ammoniak ein starker Niederschlag von $BaWO_4$.[1])

---

[1]) Bezüglich der Trennung der Wolframiate von den Metawolframiaten durch Chlorbarium vgl. die interessanten Versuche von Friedheim, Dissertation, S. 24—26.

Das Vorhandensein grosser Mengen von Metawolframiat in dem Extraktionswasser lässt sich also durch den Versuch direkt nachweisen.

Da sich die Zersetzungsprodukte nicht von einander trennen lassen, so ist es leider auch nicht möglich, wie zuerst gehofft wurde, eine definitive Entscheidung zwischen der Zusammensetzung $5R'_2O$, $12WO_3$ und der: $3R'_2O$, $7WO_3$ zu treffen. Der gefundene Prozentsatz 77,82% $Na_2W_4O_{13}$ (Versuch a) macht allerdings die Gleichung α) (S. 73) und somit die Zusammensetzung $5R'_2O$, $12WO_3$ wahrscheinlicher als β); aber in diesem Falle enthielt $Na_2W_4O_{13}$ noch geringe Mengen Na_2WO_4 und daher kann man keinen allzuhohen Werth auf diese Folgerung legen.

Da das Auslaugewasser Na_2WO_4 und Natriummetawolframiat gelöst enthält (die beiden Salze sind indifferent gegen einander), so ist das von Scheibler[1]) aus dem Auslaugewasser dargestellte Salz $2Na_2O$, $3WO_3 + 7$ aq, dessen Zusammensetzung übrigens Scheibler auch als fraglich hinstellt, als ein Gemenge von den beiden oben genannten Salzen zu betrachten:

$$3(2Na_2O, 3WO_3) = 5Na_2WO_4 + Na_2W_4O_{13}.$$[2])

Scheibler[3]) nimmt als allgemeine Formel für die Parawolframiate:

$3R'_2O$, $7WO_3 + X$ aq an, und sagt, dass diese Formel vielleicht richtiger durch

$$2R'_2O,\ 3WO_3 + R'_2O,\ 4WO_3 + X\ aq$$

wiederzugeben ist. Er stützt sich dabei auf die Zersetzungsgleichung:

$$3Na_2O,\ 7WO_3 = 2Na_2O,\ 3WO_3 + Na_2W_4O_{13}.$$

---

[1]) Dies. Journ. 83, 291—292.

[2]) Da zu $5Na_2WO_4$ 10 Mol. Krystallwasser und zu $Na_2W_4O_{13}$ wieder 10 Mol. H_2O gehören, so kommen auf $3(2Na_2O, 3WO_3)$ 20 Mol. H_2O, oder auf $2Na_2O$, $3WO_3$ 6,67 aq (statt 7); man sieht also, dass bei obigem Gemenge alles auf $2Na_2O$, $3WO_3 + 7$aq passen würde.

[3]) A. a. O. S. 284.

Da aber erwiesen, dass der Prozess nicht in dieser Weise verläuft, so ist auch die Formel:

$$2R'_2O,\ 3WO_3 + R'_2O,\ 4WO_3 + X\ aq$$

nicht zulässig.

Marignac[1]) giebt an, dass wenn man das Salz $5Na_2O$, $12WO_3 + 28$ aq nur bis zu dunkler Rothgluth erhitze, beim Ausziehen mit Wasser ein Rückstand verbleibe, der mindestens auf 1 Mol. Na_2O: 5 Mol. WO_3 enthält. Ich kann Marignac's Angaben vollkommen bestätigen (vgl. S. 81).

Scheibler[2]) fand, dass das parawolframsaure Natrium durch Erhitzen auf 300° fast alles Wasser verliert, ohne seine Löslichkeit einzubüssen. Es schien mir wünschenswerth zu untersuchen, ob alsdann nicht doch schon eine Zersetzung eintrete. Metawolframsäure konnte jedoch in der Lösung des entwässerten Salzes nicht nachgewiesen werden. Beim Auflösen von $5Na_2O$, $12WO_3$ tritt eine beträchtliche Wärmeentwickelung ein.

Verhalten des Salzes $5Na_2O$, $12WO_3 + 28$ aq beim Erhitzen mit Wasser unter höherem Druck.

Schon nach längerem Kochen der Lösung des obigen Salzes findet nach Marignac[3]) folgende Zersetzung statt:

$$\gamma)\ 5(5Na_2O, 12WO_3) = 8(3Na_2O, 7WO_3) + Na_2W_4O_{13}.$$

Ferner giebt Marignac[4]) an, dass das entstandene Salz $3Na_2O$, $7WO_3 + 21$ aq beim Umkrystallisiren sich in folgender Weise zersetze:

$$\delta)\ 7(3Na_2O, 7WO_3) = 4(5Na_2O, 12WO_3) + Na_2WO_4.$$

Wenn diese Umstände beachtet werden, so erscheint es als keine unwahrscheinliche Annahme, dass sich das Salz

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **69**, 42.
[2]) Dies. Journ. **83**, 285.
[3]) A. a. O. S. 43, 46—49.
[4]) A. a. O. S. 48—49.

$5Na_2O$, $12WO_3 + 28$ aq durch Erhitzen mit Wasser unter Druck in Na_2WO_4 und metawolframsaures Natrium als Endprodukte zersetzen würde. Es würde dann auch hier die für die Zersetzung durch das Schmelzen anzunehmende Gleichung α) (S. 73) gelten.

Im Versuch a. wurden 2,9720 Grm. und im Versuch b. 2,4475 Grm. $5Na_2O$, $12WO_3 + 28$ aq während fünf Stunden mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt. Die Lösung wurde darauf mit $BaCl_2$ versetzt und nach 12 Stdn. der Niederschlag abfiltrirt, geglüht und gewogen. Derselbe wurde als $BaWO_4$ betrachtet; so lange sich aber noch unzersetztes parawolframsaures Natrium in Lösung befindet, ist dies nicht ganz gerechtfertigt, da neben $BaWO_4$ auch etwas $2Na_2O$, BaO, $7WO_3$ (Scheibler[1])) ausfallen könnte. Die gefundenen Zahlen werden deshalb wahrscheinlich etwas zu niedrig ausgefallen sein, aber immerhin doch ein Bild von dem Zersetzungsvorgang geben. Es wurden gefunden bei a. 2,2400 Grm. oder 75,37% und bei b. 1,7800 oder 72,72% $BaWO_4$ (Prozente vom Gewicht des Natronsalzes). Nimmt man an, dass aus dem Natriumsalze alle Wolframsäure als $BaWO_4$ ausgefallen sein würde, so müssten 128,43% $BaWO_4$ entstehen. Man sieht also, dass jedenfalls ein grosser Theil des Salzes in Metawolframiat übergeführt ist. In dem Filtrate von $BaWO_4$ konnte auch das Vorhandensein von Metawolframsäure direkt nachgewiesen werden. Hätte die Zersetzung nach Gleichung α) (S. 73) stattgefunden, so wären aber nur 28,53% $BaWO_4$ entstanden. Die Zersetzung ist also offenbar noch nicht vollendet gewesen, sondern ungefähr in der Mitte zwischen der Gleichung γ) (S. 76; berechnet 115,95% $BaWO_4$) und α) (berechnet 28,53% $BaWO_4$) stehen geblieben.

Wahrscheinlich wird aber bei längerer Zeitdauer und vielleicht auch höherer Temperatur die Zersetzung eine vollständige, und würde dann die Gleichung α) gelten.

---

[1]) Dies. Journ. **83**, 295–297.

2. $Na_2W_4O_{13}$.

(Vgl. auch S. 72—75).

Scheibler[1]) giebt an, dass das Natriumtetrawolframiat in Wasser von gewöhnlicher Temperatur ganz unlöslich ist; dass dem nicht so ist, beweisen die Versuche b—f (S. 73 bis 74); so entsteht aus $Na_2W_4O_{13}$ auch bei gewöhnlicher Temperatur durch allmähliche Aufnahme der Elemente von Wasser Natriummetawolframiat. Uebrigens fand auch Scheibler[2]) dass sich das Salz mit Wasser auf 110—120° erwärmt zu Natriummetawolframiat löst. Friedheim[3]) widerspricht dieser Angabe insofern, als er behauptet, dass bei 110—120° ein gewöhnliches Wolframiat in Lösung ginge. Ich wiederholte deshalb die Versuche und kann Scheibler's Angabe bestätigen. Als zwei Proben von $Na_2W_4O_{13}$ (nicht geglüht!) 5 Stdn. mit Wasser auf 135° erhitzt wurden, hatte sich der grösste Theil des Salzes gelöst. Die Flüssigkeit gab mit Salzsäure gekocht nur einen ganz unbedeutenden Niederschlag; dieselbe enthielt fast nur Natriummetawolframiat. Anders gestaltet sich allerdings der Versuch, wenn man geglühtes Natriumtetrawolframiat anwendet. Bei dreistündigem Erhitzen auf 150° hatte sich in diesem Falle nur ein kleiner Theil des Salzes aufgelöst. In der Flüssigkeit befand sich neben viel gewöhnlicher Wolframsäure auch etwas Metawolframsäure. Durch das Glühen wird $Na_2W_4O_{13}$ offenbar schon zersetzt. Einer mündlichen Mittheilung zufolge hat Friedheim sehr scharf getrocknetes Salz, welches also wohl auch schon zersetzt war, angewandt.

Schmilzt[4]) man Natriumtetrawolframiat so bleibt nach dem Ausziehen mit Wasser das Salz $Na_2W_8O_{25}$ zurück (S. 82); wahrscheinlich findet die Zersetzung nach folgender Gleichung statt:

---

[1]) Dies. Journ. **83**, 291.

[2]) A. a. O. S. 302.

[3]) Inaugural-Dissertation, Freiburg i. B., 1882, S. 28.

[4]) Das Schmelzen wurde in einer kleinen Platinschale mit Platindeckel bei heller Rothgluth vorgenommen.

$$7\,Na_2W_4O_{13} = 4\,Na_2WO_4 + 3\,Na_2W_3O_{25}.$$

Natriumtetrawolframiat hält kleine Mengen Wasser sehr fest gebunden; z. B. enthielt eine Probe nach längerem Trocknen bei 185° immer noch 0,77 % H_2O.

Analysen:

I. 1,6302 Grm. $Na_2W_4O_{13}$ lieferten 1,5245 Grm. oder 93,51 % WO_3.
II. 1,3238 „ lieferten 1,2373 Grm. oder 93,47 % WO_3.
III. 1,1428 „ gaben 1,0750 Grm. oder 94,07 % WO_3.

Berechnet für $Na_2W_4O_{13}$		Gefunden. I.	II.	III.
Na_2O	= 6,26	—	—	—
WO_3	= 93,74	93,51	93,47	94,07
	100,00			

Das Salz $Na_2W_4O_{13}$ war bisher der einzige, bekannte Körper, welcher als Zersetzungsprodukt durch Schmelzen eines sauren Wolframiats auftrat. Es lag nun nahe, auch andere Salze als das Natriumparawolframiat auf ihre Schmelzprodukte zu untersuchen.

3. $Na_2W_2O_7$ (Na—O—WO_2—O—WO_2—O—Na).

Schmilzt man das Gemenge $Na_2O + 2WO_3$, so erhält man nach dem Erkalten eine Masse, die fast nur aus langen nadelförmigen Krystallen besteht; nach sehr langsamer Abkühlung können die Krystalle bis ca. 10 Mm. lang und ca. 1 Mm. stark erhalten werden. Durch oftmaliges Behandeln mit kochendem Wasser lösten sich nur geringe Mengen von Wolframiat (anscheinend Na_2WO_4) auf, und schliesslich zerfiel die Masse in die einzelnen Kryställchen.

Analysen:

I. 1,8161 Grm. lieferten 1,6040 Grm. oder 88,32 % WO_3 und 0,4870 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,2127 Grm. oder 11,70 % Na_2O.

II. 0,9980 Grm. desselben Salzes, wie in I, lieferten 0,8800 Grm. oder 88,18 % WO_3 und 0,2700 Grm. Na_2SO_4, entsprech. 0,1179 Grm. oder 11,82 % Na_2O.

III. 1,2435 Grm. eines Salzes in grossen Krystallen lieferte 1,1008 Grm. oder 88,52 % WO_3.

	Berechnet für $Na_2W_2O_7$.	Gefunden. I.	II.	III.
Na_2O	11,79	11,70	11,82	—
WO_3	88,21	88,32	88,18	88,52
	100,00	100,02	100,00	

Das Salz ist also zweifellos als Natriumbiwolframiat anzusprechen.

Es löst sich, wenn es einige Stunden mit Wasser auf 130—150° erhitzt wird, leicht und vollständig auf. Die alkalisch reagirende Lösung ist sowohl durch freiwilliges Verdunsten an der Luft, als auch über Schwefelsäure nicht zum Krystallisiren zu bringen; es resultiren blumenkohlartige Massen. In der Lösung ist neben gewöhnlicher Wolframsäure auch viel Metawolframsäure nachzuweisen. Wahrscheinlich findet daher beim Erhitzen mit Wasser folgender Prozess statt:

$$3(Na_2W_2O_7) = 2\,Na_2WO_4 + Na_2W_4O_{13}.$$ [1])

Es ist bekannt, dass Berzelius, Anthon, Marguerite, Riche etc. die Parawolframiate für zweifach saure Salze hielten, eine Ansicht, welche aber durch die Untersuchungen von Lotz, Scheibler, Marignac etc. widerlegt ist. Dass man aber durch Schmelzen von $Na_2WO_4 + WO_3$ ein wasserfreies Natriumbiwolframiat erhalten könne, ist, so viel ich weiss, noch nicht bekannt. Zwar giebt Malaguti[2]) an, er habe Natriumbiwolframiat dargestellt, indem er in geschmolzenem, normalen Natriumwolframiat so viel Wolframsäure aufgelöst habe, dass der Sättigungspunkt nicht ganz erreicht war. Nach dem Ausziehen mit Wasser seien dann unlösliche, weisse Flitterchen (paillettes) zurückgeblieben, die Malaguti, ohne eine Analyse anzustellen, als Natriumbiwolframiat betrachtet. Da aber der Sättigungspunkt nur von der Temperatur abhängt (je höher die Temperatur,

[1]) Das von Scheibler als $2Na_2O, 3WO_3 + 7aq$ beschriebene Salz krystallisirt auch in blumenkohlartigen Massen; dasselbe ist höchst wahrscheinlich ebenfalls ein Gemenge von $Na_2WO_4 + 2aq$ und $Na_2W_4O_{13} + 10aq$ (vgl. S. 75).

[2]) Ann. Chim. Phys. [2] 60, 288.

desto mehr WO_3 wird gelöst) und Malaguti sein Salz als aus weissen Flitterchen bestehend angiebt, so scheint es mir vielmehr $Na_2W_4O_{13}$ oder auch $Na_2W_5O_{16}$ gewesen zu sein.

Interessant ist es, dass Svanberg und Struve und ferner Ullik auf ganz analoge Weise, wie es oben für das Wolfram angegeben, auch beim Molybdän das Salz $Na_2Mo_2O_7$ dargestellt haben.[1])

4. $Na_2W_5O_{16}$.

Schmilzt man ein Gemisch von $Na_2WO_4 + 2WO_3$, so ist nach dem Erkalten die Oberfläche von stark glänzenden Schüppchen und Blättchen bedeckt. Nach oftmals wiederholtem Auskochen erhält man dann ein Salz in Schüppchen und Blättchen, welches — durch ganz geringfügige Reduction oberflächlich verändert — meist einen schwachen bläulichen Farbenton besitzt. Dem Salze kommt die Zusammensetzung: $Na_2W_5O_{16}$ zu. Auch als Natriumparawolframiat so weit erhitzt wurde, dass nur ein kleiner Theil desselben eben zu schmelzen anfing, so blieb nach dem Ausziehen des nicht geschmolzenen Theiles mit Wasser ein weisses, pulverförmiges Salz zurück, welchem die obige Zusammensetzung zukam (vgl. S. 76 und Analyse III).

Analysen:

I. 2,0715 Grm. eines Salzes aus $Na_2WO_4 + 2WO_3$ gaben 1,9712 Grm. oder 95,16 % WO_3 und 0,2262 Grm. Na_2SO_4, entsprech. 0,0988 Grm. oder 4,77 % Na_2O.

II. 1,7685 Grm. desselben Salzes, wie in I, lieferten 1,6855 Grm. oder 95,30 % WO_3 und 0,1873 Grm. Na_2SO_4, entsprech. 0,0818 Grm. oder 4,63 % Na_2O.

III. 0,6868 Grm. (erhalten aus $5Na_2O$, $12WO_3 + 28aq$) lieferten 0,6506 Grm. oder 94,73 % WO_3.

Berechnet für $Na_2W_5O_{16}$.		Gefunden. I.	II.	III.
WO_3	= 94,93	95,16	95,30	94,73
Na_2O	= 5,07	4,77	4,63	—
	100,00	99,93	99,93	

Als das Salz $Na_2W_5O_{16}$ 3 Stdn. lang mit Wasser auf 150° erhitzt wurde, hatte sich nur ein kleiner Theil des-

[1]) Vgl. Gmelin-Kraut, 6. Aufl. Bd. 2, 2. Abth. S. 209.

selben gelöst. In der schwach sauer reagirenden Flüssigkeit war neben etwas gewöhnlicher Wolframsäure viel Metawolframsäure nachzuweisen.

5. $Na_2W_8O_{25}$.

Schmilzt man metawolframsaures Natrium in bedeckter Platinschale bei heller Rothgluth im oxydirenden Theil der Flamme, so erhält man nach dem Erkalten eine aus stark glänzenden Schüppchen und Blättchen bestehende Krystallmasse, welche — in Folge geringfügiger Reduction — oft schwach bläulich gefärbte Stellen enthält. Ganz ebenso verhält sich das wasserfreie Salz $Na_2W_4O_{13}$ (vgl. S. 78).

Beim Auslaugen mit Wasser lösen sich beträchtliche Quantitäten von gewöhnlichen wolframsauren Salzen auf und als Rückstand bleiben Schüppchen und Blättchen, denen obige Zusammensetzung zukommt. Ich glaube, folgende Zersetzungsgleichung annehmen zu dürfen:

$$7\,Na_2W_4O_{13} = 4\,Na_2WO_4 + 3\,Na_2W_8O_{25}.$$

Das Salz $Na_2W_8O_{25}$ wird von Säuren und Alkali sehr schwer angegriffen.

Analysen:

Das Aufschliessen geschah durch Schmelzen mit Natriumcarbonat oder Barythydrat; auch im letzteren Falle wurde auf die Natronbestimmung verzichtet, da sie bei der geringen Menge des vorhandenen Natriums und bei der grossen Menge des auszuwaschenden Bariumsulfats doch nicht allzu genau ausgefallen wäre.

I. 1,0014 Grm. eines Salzes, erhalten aus Natriummetawolframiat, lieferten nach dem Schmelzen mit Na_2CO_3 0,9690 Grm. oder 96,78% WO_3.

II. 1,2660 Grm. desselben Salzes, wie in I, lieferten, ebenso behandelt, 1,2249 Grm. oder 96,76 % WO_3.

III. 1,7034 Grm. eines Salzes, dargestellt aus $Na_2W_4O_{13}$, lieferten mit Barythydrat geschmolzen, 1,6516 Grm. oder 96,92 % WO_3.

	Berechnet für $Na_2W_8O_{25}$.	Gefunden. I.	II.	III.
Na_2O	3,24	—	—	—
WO_3	96,76	96,78	96,76	96,92
	100 00			

Man darf annehmen, dass auch die den vorigen analog zusammengesetzten Salze $Na_2W_3O_{10}$, $Na_2W_6O_{19}$, $Na_2W_7O_{22}$ etc. existiren.[1]) Interessant ist, dass Zettnow[2]) die Wolframsäurehydrate $H_2W_2O_7$, $H_2W_3O_{10}$, $H_2W_4O_{13}$ dargestellt hat; dieselben sind vielleicht als mit den beschriebenen Salzen analog zusammengesetzt aufzufassen, z. B.

$$H—O—WO_2—O—WO_2—OH;$$

dieser Säure würde das Salz

$$Na—O—WO_2—O—WO_2—O—Na$$

entsprechen etc.

Bemerkungen zu den Lefort'schen Angaben über neu dargestellte Wolframiate.

In neuerer Zeit hat Lefort[3]) sehr ausführliche Arbeiten über Wolframiate veröffentlicht. Er beschreibt eine grosse Anzahl neu dargestellter Salze, deren Zusammensetzung durch folgende Formeln ausgedrückt werden kann:

$$R'_2W_2O_7 + X\,aq \text{ (Biwolframiate)}$$

oder $$R'_2W_3O_{10} + X\,aq \text{ (Triwolframiate)}$$

oder endlich

$$R'_2W_2O_7 + R'_2W_3O_{10} + X\,aq = 2R'_2O, 5WO_3 + X\,aq.$$

Er hat diese Salze erhalten durch Einwirkung von Essigsäure auf die normalen Wolframiate.

Da bis jetzt noch Niemand die Lefort'schen Angaben controlirt hat, so hielt ich es nicht für überflüssig, wenigstens einige der von demselben beschriebenen Salze darzustellen und zu untersuchen.

Titrirt man eine mit Lackmus versetzte Lösung von $Na_2WO_4 + 2\,aq$ mit Essigsäure bis zur sauren Reaction, so entspricht nach Lefort die Menge der dazu verbrauchten Säure ungefähr der Gleichung:

$$2Na_2WO_4 + 2CH_3CO_2H = Na_2W_2O_7 + 2CH_3CO_2Na + H_2O.$$

Schon aus diesem Grunde — meint Lefort — sei es

---

[1]) Durch Schmelzen des Gemisches $Na_2WO_4 + 1{,}2WO_3$ konnte das Salz $Na_2W_3O_{10}$ nicht erhalten werden.

[2]) Pogg. Ann. 130, 46, 47.

[3]) Ann. Chim. Phys. [5] 9, 93; 15, 321; 17, 470; 25, 200.

wahrscheinlich, dass durch die Einwirkung der Essigsäure ein Natriumbiwolframiat entstehe.

Ich wollte die Titrationsversuche auch wiederholen, es zeigte sich aber, dass man nur ganz ungenaue Zahlen bekommen kann, denn $Na_2WO_4 + 2$ aq reagirt nur in ziemlich concentrirter Lösung alkalisch; als 8,8676 entwässertes Salz in einem Liter Wasser gelöst war, wurde Phenolphtalein durch die Lösung nicht geröthet und ebenso Lackmus kaum noch gebläut.

Das Salz $5Na_2O, 12WO_3 + 28$ aq reagirt schwach sauer, denn wenn seine Lösung mit Phenolphtalein versetzt wird, so gehören stets einige Tropfen Kalilauge dazu, um die rothe Farbe hervorzurufen; bei der Titration von Na_2WO_4 wird also jedenfalls schon vor vollständiger Ueberführung des Natriumwolframiates in das parawolframsaure Natrium saure Reaktion eintreten, ob aber genau dann, wenn das Salz $Na_2W_2O_7$ anzunehmen wäre, ist mindestens schwer zu entscheiden.

Das Natriumbiwolframiat ($Na_2W_2O_7 + 6H_2O$), welches Lefort als Ausgangsprodukt für die meisten übrigen Bi- und Triwolframiate benutzt, kann nach ihm mit leichter Mühe erhalten werden, wenn man eine gesättigte Lösung von $Na_2WO_4 + 2$ aq mit Eisessig bis zur sauren Reaction versetzt. Nach 1—2 Tagen sind eine grosse Menge langer prismatischer Krystalle angeschossen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren das obige Salz rein liefern sollen. Ich habe das Salz zweimal genau nach Lefort's Angaben darzustellen versucht, aber beide Male die Verbindung $5Na_2O, 12WO_3 + 28$ aq erhalten.

Berechnet für $Na_2W_2O_7 + 6H_2O$.		Berechnet für $5Na_2O, 12WO_3 + 28$ aq.	Gefunden. I.	II.
Na_2O	= 9,80	8,61	8,58	—
WO_3	= 73,19	77,38	77,13	77,37
H_2O	= 17,01	14,01	14,19	14,04
	100,00	100,00	99,90	

Ebenso ist es mir nicht gelungen das Kaliumsalz $K_2O, 2WO_3 + 3H_2O$ darzustellen; auch hier erhielt ich $5K_2O, 12WO_3 + 11H_2O$ (siehe S. 88, 89).

$2\,Na_2O, 5WO_3 + 11\,aq$ wird nach Lefort erhalten, wenn eine gesättigte Lösung von $Na_2WO_4 + 2\,aq$ in überschüssigen Eisessig gegossen wird. In seiner ersten Veröffentlichung[1]) hält Lefort dies Salz für identisch mit dem von Marignac[2]) dargestellten Salze von der gleichen Formel. In seiner neuesten Veröffentlichung[3]) dagegen nimmt Lefort an, dass seine Salze $2R'_2O,5WO_3 + X\,aq$ identisch mit den Parawolframiaten seien,[4]) er adoptirt aber nicht die Formel $3R'_2O, 7WO_3 + X\,aq$, erstens weil die Differenzen in der prozentischen Zusammensetzung nur gering seien, und er zweitens die Salze als $R'_2W_2O_7 + R'_2W_3O_{10} + X\,aq$ auffasse. Hierauf ist folgendes zu erwiedern: auch Persoz[5]) hatte schon früher für die Parawolframiate die Formel $2R'_2O, 5WO_3 + X\,aq$ aufgestellt; Marignac[6]) hat hierauf eine Entgegnung geschrieben, auf welche ich auch verweisen kann, denn sie passt auch für Lefort. Schliesslich will ich noch bemerken, dass man $3R_2O, 7WO_3 + X\,aq$ auch, wie folgt, formuliren kann: $2R'_2W_2O_7 + R_2W_3O_{10} + X\,aq$, dass man also die Parawolframiate auffassen könnte als Doppelsalze von Bi- und Triwolframiat.

$Na_2W_3O_{10} + 4H_2O$ (Natriumtriwolframiat) stellt Lefort dar durch tropfenweises Eingiessen einer concentrirten Lösung von $Na_2W_2O_7 + 6H_2O$ in siedenden Eisessig. Lässt man die Flüssigkeit alsdann bei 4—5° ruhig stehen, so bilden sich zwei Schichten; die untere syrupartige ist das Salz.

Nach Scheibler[7]) erhält man, wenn eine gesättigte Lösung von Natriumparawolframiat mit concentrirter Essigsäure im grossen Ueberschuss versetzt wird, auch eine

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] **9**, 97.
[2]) Das. [3] **69**, 50.
[3]) Das. [5] **25**, 207.
[4]) Lefort spricht allerdings nur vom Natriumsalz; natürlich muss man aber daraus schliessen, dass er die obige Formel für alle Parawolframiate annimmt.
[5]) Ann. Chim. Phys. [4] **1**, 93.
[6]) Das. [4] **3**, 70, 71.
[7]) Dies. Journ. **83**, 302.

schwere, syrupdicke, fettartige Schicht, die er als unreines Natriummetawolframiat betrachtet.

Es scheint mir in der That, dass man wenig Garantie für die Reinheit eines solchen syrupartigen Salzes hat. Die übrigen Triwolframiate (mit Ausnahme von $K_2W_3O_{10} + 2H_2O$) hat Lefort[1]) aus dem Natriumsalz durch Zersetzung mit den betreffenden Acetaten dargestellt. Er beschreibt eine ganze Anzahl, sagt aber, dass er meistens 5—6 Wolframsäurebestimmungen machen musste, ehe er Zahlen erhielt, welche mit der Theorie übereinstimmen.[2]) Da man nicht annehmen kann, dass Lefort 5—6 fehlerhafte Analysen gemacht hat, so muss er es diese 5—6 Mal mit Gemengen zu thun gehabt haben; aber dann ist es gewiss auch nicht unwahrscheinlich anzunehmen, dass er auch das siebente Mal ein Gemenge vor sich gehabt hat und dieses zufällig das Verhältniss von Base zur Säure = 1 : 3 hatte.

Schliesslich will ich noch einige Punkte aus dem Lefort'sche Arbeiten erwähnen, deren Richtigkeit angezweifelt werden kann.

In seiner ersten Veröffentlichung[3]) sagt Lefort, dass er die zu analysirenden Salze meist auf dem Wasserbade trocknete; dann soll nur das mechanisch gebundene Wasser (l'eau d'interposition) entweichen.

In seiner zweiten Veröffentlichung[4]) sagt er: „disons néanmoins, que pour le dosage de l'eau tous nos nouveaux sels ont été exposés suffisament audessus de l'acide sulphurique et de chaux, et que c'est avec leur eau de constitution qu'il a été procédé au dosage de l'acide tungstique."

Man kann aber sowohl beim Erhitzen auf 100° (Wasserbad) als auch nach dem Trocknen über Schwefelsäure nicht a priori annehmen, dass dabei Wasser in ganzen Molekülen entweicht. Lefort kann also nach vorhergehendem Trocknen nicht mit Sicherheit erwarten, dass die alsdann gefundene

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] 17, 470.
[2]) Das. 17, 474, Anmerkung.
[3]) Das. [5] 9, 97, Anm.
[4]) Das. [5] 15, 324.

Wassermenge im einfachen Verhältniss zu der Menge der Wolframsäure und der Base stehe. Z. B. verliert $5Na_2O$, $12WO_3 + 28$ aq über Schwefelsäure 9%, bei 100° 10—11% seines Wassers (Scheibler); ferner entweichen bei 100° aus $5Am_2O$, $12WO_3 + 5H_3O$ im Mittel 1,11%, aus $5Am_2O$, $12WO_2 + 11H_2O$ 3,87% Wasser (Marignac); alle diese Wassermengen stehen nicht im einfachen Verhältniss zu derenigen Menge, welche im Salz überhaupt vorhanden ist.

Lefort hat sich auch mit der Untersuchung normaler Wolframiate befasst. Fehlerhaft sind die Berechnung und die Analysen (wenn nicht ein Gemenge vorlag) von $PbWO_4$. Lefort[1]) schreibt:

	Theorie.	Gefunden.	
		I.	II.
WO_3	58	58,74	58,16
PbO	42	41,26	41,84
	100	100,00	100,00

Es berechnen sich aber 49,01% PbO und 50,99% WO_3.

Zu bedauern ist es ferner, dass (ausser bei den Natrium- und Kaliumsalzen) die Base fast immer nur durch Differenz bestimmt wurde.

Zum Schluss dieser Bemerkungen will ich noch erwähnen, dass ich bis jetzt noch nicht definitiv bezweifeln will, es sei überhaupt möglich, die Bi- und Triwolframiate nach Lefort's Angaben zu erhalten, denn dazu reicht die Anzahl meiner Versuche nicht aus. Wohl aber würde ich es für sehr wünschenswerth halten, wenn die Lefort'schen Angaben auch von anderer Seite auf ihre Richtigkeit geprüft würden.

Kaliumsalze.

1. $5K_2O$, $12WO_3 + 11H_2O$ (oder $3K_2O$, $7WO_3 + 6H_2O$).

Die Analysen von Scheibler[2]) und Marignac[3]) beweisen zur Genüge, dass dem Kaliumparawolframiat die

[1]) Ann. Chim. Phys. [5] **15**, 351.
[2]) Dies. Journ. **83**, 293.
[3]) Ann. Chim. Phys. [3] **69**, 35.

obige Zusammensetzung zu kommt. Allerdings gab Riche[1]) dem Salze, welches er durch Einleiten von CO_2 in eine Lösung von K_2WO_4 erhielt, die Formel $K_2O, 2WO_3 + 3H_2O$. Da Riche aber immer die Marguerite'sche Methode (Anwendung von H_2SO_4 zur Zersetzung) ohne die nöthigen Vorsichtsmassregeln anwandte, so wird es erklärlich, warum seine Analysen fast nie mit denen der übrigen Autoren übereinstimmen. Marignac stellte das Salz auch vermittelst Kohlensäure dar und fand für dasselbe stets die obige Zusammensetzung. In neuerer Zeit will nun Lefort[2]) auch auf anderem Wege ein Salz von gleicher Zusammensetzung, wie sie Riche angiebt, gefunden haben, und hält diese für richtig, Marignac's Resultate dagegen für falsch, weil derselbe rohes K_2WO_4 angewandt haben sollte.

Ich glaube zwar ganz sicher, dass die von Marignac dargestellten und zu der Analysen verwandten Salze rein waren, da das Kaliumsalz durch seine Schwerlöslichkeit verhältnissmässig leicht rein zu erhalten ist, nichtsdestoweniger habe ich es versucht, genau nach Lefort's Angaben ein Salz darzustellen und zu analysiren. Versetzt man eine concentrirte Lösung von K_2WO_4 mit Eisessig, so entsteht ein weisser Niederschlag, welcher nach Lefort $K_2O, 2WO_3 + 2H_2O$ sein soll. Löst man denselben in kochendem Wasser, so soll $K_2O, 2WO_3 + 3H_2O$ auskrystallisiren.

Das von mir auf diese Weise dargestellte Salz war schon dem Aeusseren nach nicht von $5K_2O, 12WO_3 + 11$ aq zu unterscheiden, und auch die Analyse bestätigte diese Zusammensetzung:

	Berechnet für $K_2O, 2WO_3 + 3H_2O$.	Berechnet für $5K_2O, 12WO_3 + 11H_2O$.	Gefunden.
K_2O	15,40	13,62	—
WO_3	75,78	80,65	80,44
H_2O	8,82	5,73	5,56
	100,00	100,00	

(Vgl. S. 84.)

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **50**, 51.
[2]) Das. [5] **9**, 93.

Ich habe nun noch zum Ueberfluss das Kaliumsalz nach den verschiedensten Methoden dargestellt und konnte stets die Zusammensetzung: $5K_2O$, $12WO_3 + 11$ aq für dasselbe bestätigen (gefunden $H_2O = 5{,}65$; 5,63; 5,50; 5,45; 5,55). Dampft man die Mutterlauge mehrmals ein, so konnten beim dritten oder vierten Anschuss stets lange feine Nädelchen bemerkt werden; der fünfte Anschuss bestand fast nur aus denselben; da die Mutterlauge stets Metawolframsäure enthält, so sind diese Nädelchen vielleicht $K_2W_4O_{13} + 5$ aq (Marignac[1]). Riche giebt an, dass das Kaliumparawolframiat bei 120° noch kein Wasser verliert; das ist aber entschieden ein Irrthum. Schon bei 100° verlor das Salz im Mittel 1,44% Wasser ($^1/_4$ von der Gesammtmenge des Wassers). Nach längerem Erwärmen auf 200° enthält es noch ca. 1% Wasser.

Lässt man K_2WO_4 längere Zeit an der Luft liegen, so nimmt es eine bedeutende Menge CO_2 auf, während ein säurereicheres wolframsaures Kalium entsteht. Durch Kochen der Masse mit Wasser entweicht dann viel CO_2, indem wieder K_2WO_4 gebildet wird. Nach wiederholtem Ausziehen mit kaltem Wasser bleiben Rückstände ungelöst, welche Gemenge verschiedener Salze zu sein scheinen; die Analysen ergaben ein Mal die Zusammensetzung: $3K_2O$, $4WO_3 + 5$ aq, bei einem zweiten Produkte dagegen: $5K_2O$, $6WO_3 + 8$ aq.

Die Schmelzprodukte des Kaliumparawolframiates sind noch nicht untersucht worden; ich hielt es nicht für überflüssig diese Untersuchung auszuführen. Merkwürdigerweise sind diese Resultate nicht denen beim Natriumsalz analog. Durch Schmelzen und Extrahiren mit Wasser wurden stets Rückstände erhalten deren Zusammensetzung durch die Formel $5K_2O$, $14WO_3$ wiedergegeben wird. Man erhält auch aus $K_2WO_4 + WO_3$ und $K_2WO_4 + 2WO_3$ beim Schmelzen und Extrahiren mit Wasser Rückstände von der Formel $5K_2O$, $14WO_3$ (Analysen siehe S. 91).

Die Zersetzung des Kaliumparawolframiats wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

---

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **69**, 60,61.

$$9K_{10}W_{12}O_{41} = 7K_{10}W_{14}O_{47} + 10K_2WO_4.$$

Dass K_2WO_4 entsteht, ergiebt sich aus mehreren Thatsachen. Zunächst wird die schwach grünlich gefärbte, etwas krystallinische Schmelze beim Liegen an der Luft feucht, eine Eigenschaft die K_2WO_4 besitzt; durch Ausziehen mit kaltem Wasser wird bei nicht zu langer Extractionsdauer nur K_2WO_4 aufgelöst (gefunden 71,23% WO_3; berechnet 71,17%). Von absolutem Alkohol wird nichts gelöst. Bei langer Extractionsdauer und Anwendung von siedendem Wasser erhält man aus dem Filtrat auch Krystalle von $5K_2O$, $12WO_3 + 11$ aq. Das rührt davon her, dass $5K_2O$, $14WO_3$ in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich, in kochendem Wasser dagegen schon merklich löslich ist (vielleicht auch dadurch zersetzt wird). Aus letzterem Grunde, und auch weil man stets (sogar bei Anwendung von Doppelfiltern etc.) milchige Filtrate erhält, haben die Versuche die Zersetzungsprodukte quantitativ zu bestimmen keine gut übereinstimmenden Resultate geliefert. Es wurden gefunden 84,49%, 84,85% und 86,99% $5K_2O$, $14WO_3$; als versucht wurde das Auslaugewasser durch Decantiren vom Rückstand zu befreien, musste die Extraction über zwei Wochen dauern, da sich $5K_2O$, $14WO_3$ nur sehr schwer absetzt; der Rückstand betrug jetzt nur 66,19% und beim Eindampfen der Auslaugewässer schieden sich beträchtliche Mengen von $5K_2O$, $12WO_3 + 11$ aq aus.

Die zuerst angeführten Zahlen (84,49—86,99) sprechen allerdings für Annahme der Zusammensetzung $3K_2O$, $7WO_3 + 6$ aq, denn nach der Zersetzungsgleichung:

$$9K_6W_7O_{21} = 4K_{10}W_{14}O_{47} + 7K_2WO_4$$

berechnen sich 86,89% $5K_2O$, $14WO_3$, aus oben stehender Gleichung aber 88,87%.

Indessen geht aus dem schon oben Gesagten hervor, dass die Zahlen etwas zu klein sein werden, und denselben deswegen als Entscheidungsmittel zwischen den beiden Formeln:

$$3K_2O,\ 7WO_3 + 6\text{ aq und}$$
$$5K_2O,\ 12WO_3 + 11\text{ aq}$$

kein allzu hoher Werth beizulegen ist.

Vorläufig halte ich die Formel:

$$5R'_2O, 12WO_3 + X\,aq$$

für diejenige, durch welche die Zusammensetzung der Parawolframiate ausgedrückt wird.

Metawolframsäure konnte in den Auslagewässern nicht nachgewiesen werden.

2. $K_{10}W_{14}O_{47}$ ($5K_2O$, $14WO_3$).

Ausser dem S. 89—90 schon Gesagten seien hier nur noch die Analysen beigefügt.

I. 1,6064 Grm. lieferten 1,4030 Grm. oder 87,34 % WO_3.

II. 2,0160 Grm. eines anderen Salzes gaben 1,7705 Grm. oder 87,33 % WO_3 und 0,4780 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,2581 Grm. oder 12,80 % K_2O.

III. 1,6010 Grm. desselben Salzes, wie in II, gaben 1,3945 Grm. oder 87,10 % WO_3 und 0,3740 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,2020 Grm. oder 12,62 % K_2O.

IV. 2,4615 Grm. eines dritten Salzes gaben 2,1520 Grm. oder 87,42 % WO_3 und 0,5910 Grm. K_2SO_4, entsprechend 0,3191 Grm. oder 12,56 % K_2O.

Zu den Analysen I—IV wurden aus $5K_2O, 12WO_3 + 11\,aq$ dargestellte Salze verwendet.

V. 1,5123 Grm. eines Salzes aus $K_2WO_4 + WO_3$ lieferten 1,3235 Grm. oder 87,51 % WO_3.

VI. 0,7031 Grm. desselben Salzes, wie in V, lieferten 0,6132 Grm. oder 87,21 % WO_3.

VII. 2,1248 Grm. eines Salzes, erhalten aus $K_2WO_4 + 2WO_3$, lieferten 1,8553 Grm. oder 87,31 % WO_3.

Berechnet für	Gefunden.						
$5K_2O, 14WO_3$.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
K_2O = 12,65	—	12,80	12,62	12,56	—	—	—
WO_3 = 87,35	87,34	87,33	87,10	87,42	87,51	87,21	87,31
100,00		100,13	99,72	99,98			

Ebenso wie sich das Kalium in der Bronzebildung dem Natrium wenig analog verhält, ist es auch hier bei den Schmelzprodukten der Fall.

3. $K_2W_8O_{25}$. (Vgl. S. 59, 64).

Bei der Elektrolyse von $K_2O + 3WO_3$ scheiden sich an der Kathode schöne, dunkelblaue, roth schimmernde Prismen

aus (anscheinend hexagonale Säulen mit Endfläche). Um die Krystalle von der sie einschliessenden bläulich gefärbten Grundmasse zu befreien, ist eine mehrmalige Behandlung mit Alkali (am besten K_2CO_3) und Säure nöthig. Aber leider erweisen sich die Krystalle als nicht so beständig wie die Verbindung: $K_2W_4O_{12}$ und zerfallen während der Reinigung in kleine Bruchstücke. Unter dem Mikroskope erkennt man zwar immer noch in einigen Stücken hexagonale Säulen, aber sieht auch, wie stark sie zerfressen und angegriffen sind. Nach der Reinigung erhält man ein vollkommen homogenes, glänzendes Produkt, welches höchstens Spuren von $K_2W_4O_{12}$ enthält. Die Farbe variirte von schwarzblau bis dunkelstahlgrau. Das Pulver ist schmutzig grün gefärbt. Bei einem Produkt blieb das Gewicht nach dem Oxydiren ganz unverändert; von einem zweiten nahmen 1,2340 Grm. nach dem Oxydiren um 0,0004 Grm. oder 0,03 % zu. Es ist nicht möglich eine Silberbestimmung zu machen, denn als die Verbindung mit ammoniakalischer Silberlösung ca. 1 Stde. auf 130° erhitzt wurde, enthielt das ausgeschiedene Silber (c a $^1/_2$ %) 52 % Rückstand.

Aus dem Angeführten folgt aber schon zweifellos, dass die Verbindung keine Bronze, sondern ein Wolframiat ist. Die Farbe rührt wahrscheinlich von einer nur sehr geringfügigen Reduction her. Das spec. Gew. wurde im Mittel aus drei Versuchen = 6,53 gefunden. Das spec. Gew. der elektrolytisch aus K_2O+2WO_3 dargestellten Bronze beträgt 7,135; trotz ihres geringeren Wolframgehaltes ist die Bronze schwerer, als $K_2W_8O_{25}$.

Analysen:

I. 1,0023 Grm. lieferten nach dem Aufschliessen mit Na_2CO_3 0,9540 Grm. oder 95,18 % WO_3.

II. 0,9402 Grm. lieferten, mit Barythydrat aufgeschlossen, 0,8959 Grm. oder 95,28 % WO_3.

	Berechnet für $K_2W_8O_{25}$.		Gefunden. I.	II.
K_2O	=	4,82	—	—
WO_3	=	95,18	95,18	95,28
		100,00		

Ob das Salz $K_2W_8O_{25}$ auch durch Schmelzen von Kaliummetawolframiat resultirt (vgl. $Na_2W_8O_{25}$, S. 82) habe ich nicht untersucht.

Durch Elektrolyse von $2K_2O + 7WO_3$ erhält man anscheinend ganz dasselbe Produkt ($K_2W_8O_{25}$). Die Farbe desselben ist zwar etwas heller stahlgrau, aber es lassen sich unter dem Mikroskop auch dieselben hexagonalen Säulen, wie vorhin angeführt, erkennen. In zwei Versuchen blieb das Gewicht nach dem Oxydiren ganz unverändert. Dreimal wurde versucht das Salz nach der Wöhler'schen Methode zu analysiren, indessen vergeblich, weil die Aufschliessung in keinem Falle vollständig war.[1]) Zu einer weiteren Analyse fehlte es an Material.

Schmilzt man $K_2W_4O_{12}$ bei Luftabschluss mit $2K_2O + 7WO_3$ zusammen, so erhält man ein Produkt, welches dem Aeusseren nach nicht vom Vorigen (erhalten durch Elektrolyse aus $2K_2O + 7WO_3$) zu unterscheiden ist.

Unter dem Mikroskope erkennt man aber deutlich die Prismen von $K_2W_4O_{12}$, jedoch sind dieselben alle stahlfarben (statt röthlich violett) gefärbt und sind vollkommen in $K_2W_8O_{25}$ übergeführt. Es ist also $K_2W_8O_{25}$ in Pseudomorphosen nach $K_2W_4O_{12}$ entstanden.

0,6495 Grm. des erhaltenen Salzes nahmen nach dem Oxydiren zu um 0,4 mg oder 0,06 %; von einer Bronze kann also auch hier nicht die Rede sein.

Lithiumsalze.

1. $Li_2W_4O_{13}$.

Schmilzt man 5 Mol. Li_2CO_3 mit 12 Mol. WO_3 zusammen und extrahirt mit kochendem Wasser das lösliche

---

[1]) Diejenige Analyse, bei welcher die Aufschliessung noch am besten gelungen war, hatte 96 % WO_3 ergeben; jedenfalls liegt aber (wegen der nicht ganz vollkommenen Aufschliessung) die im Salze wirklich vorhandene Wolframsäuremenge unter 96 %. Da $K_2W_8O_{25}$ 95,18 % verlangt, so haben wir es so gut wie sicher, auch hier damit zu thun.

Wolframiat, so bleiben glänzende, nadelförmige Prismen zurück, welchen die obige Zusammensetzung zukommt.

Hierin verhält sich das Lithium dem Natrium ganz analog.

Analysen:

I. 0,9093 Grm. lieferten 0,8785 Grm. oder 96,61 % WO_3 und 0,0997 Grm. Li_2SO_4, entsprechend 0,0273 Grm. oder 3,00 % Li_2O.

II. 1,1546 Grm. eines anderen Salzes lieferten 1,1169 Grm. oder 96,74 % WO_3.

III. 1,8700 Grm. desselben Salzes, wie in II, gaben 1,8130 Grm. oder 96,95 % WO_3.

Berechnet für $Li_2W_4O_{13}$.		Gefunden. I.	II.	III.
Li_2O	= 3,14	3,00	—	—
WO_3	= 96,86	96,61	96,74	96,95
	100,00	99,61		

2. $2Li_2O, SnO_2, 6WO_3$. (?)

Oben (S. 69) ist schon erwähnt, dass durch Einwirkung von Zinn auf das geschmolzene Salz $Li_2O + 2WO_3$ grosse Mengen eines silbergrauen, amorphen Pulvers entstanden waren. Die Analyse[1]) lieferte folgende Zahlen:

Berechnet für $2Li_2O, SnO_2, 6WO_3$.		Gefunden.
Li_2O	= 3,75	3,34
SnO_2	= 9,36	10,44
WO_3	= 86,89	86,04
	100,00	99,82

Da die Verbindung nach dem Oxydiren nur um 0,1 % an Gewicht zunahm, so sind grössere Mengen niederer Oxydationsstufen als SnO_2 und WO_3 wohl als ausgeschlossen zu betrachten.

Ob die Verbindung aufzufassen ist als $Li_2W_2O_7$, worin $^1/_3$ von Li_2O durch SnO_2 vertreten ist oder als ein Doppelsalz von Lithiumwolframiat und Lithiumstannat ($Li_2W_6O_{19}$ +

[1]) Nach dem Schmelzen mit Schwefel wurde mit concentrirter, reiner Salpetersäure oxydirt, und SnO_2 und WO_3 durch mehrmaliges Glühen mit Chlorammonium getrennt (Trennungsmethode von H. Rose).

Li_2SnO_3)[1] mag dahingestellt bleiben. Da ich nur eine Analyse gemacht habe, und die berechneten und gefundenen Zahlen nicht scharf mit einander übereinstimmen, so ist das gefundene Resultat überhaupt noch mit einiger Reserve aufzunehmen.

Dem Aeusseren nach ähnliche, aber nicht näher untersuchte Verbindungen wurden auch erhalten durch Einwirkung von Zinn auf $2Li_2O, 3WO_3$, $2K_2O, 3WO_3$ und $2Na_2O, 3WO_3$[2])

Diese Produkte lassen sich alle leicht abschlemmen und müssen dann nach dem Absetzen nur mit NH_3 (oder Na_2CO_3) und verdünnter Salzsäure gereinigt werden. Von Königswasser, Salpetersäure und Kalilauge werden sie stark angegriffen.

C. Ueber metawolframsaure Salze.

Aus dem bei den Natriumsalzen der gewöhnlichen Wolframsäure Angeführten (vgl. hauptsächlich S. 76—77, 78, 80, 81, 82) geht hervor, dass alle sauren Wolframiate (zum mindesten die Natriumsalze) durch Erhitzen mit Wasser unter Druck bedeutende Quantitäten von Metawolframiaten liefern. Wahrscheinlich treten bei genügender Dauer des Erhitzens als Endprodukte nur normales Natriumwolframiat und metawolframsaures Natrium auf.

Es lag nahe auch zu untersuchen, wie sich gelbes Wolframsäurehydrat beim Erhitzen mit Wasser unter Druck verhält. Frisch gefälltes, gelbes Hydrat wurde so lange mit Wasser ausgewaschen, bis es anfing milchig durch das Filter zu laufen und alle Salzsäure (die zum Fällen gedient hatte) entfernt war.

---

[1]) Bezüglich $Li_2W_6O_{19}$ vgl. S. 24.

[2]) Dass $2Na_2O, 3WO_3$ (neben gelber Bronze als Hauptprodukt) auch den obigen Körper zuweilen liefert, hat mir Dr. Philipp freundlichst mitgetheilt.

Als darauf das noch feuchte Wolframsäurehydrat mit destillirtem Wasser ca. 5 Stdn. in zugeschmolzenen Röhren erhitzt wurde, war fast alle Wolframsäure gelöst und nur eine kleine Menge eines weissen Körpers zurückgeblieben. Die Flüssigkeit gab alle Reactionen der Metawolframsäure. Ich glaubte daher eine neue Methode zur Darstellung der freien Metawolframsäure gefunden zu haben; jedoch belehrten mich weitere Versuche eines Anderen.

Es waren nämlich zu den ersten Versuchen leicht schmelzbare Glasröhren angewandt worden, und als später solche aus schwer schmelzbarem Glase benutzt wurden, zeigten sich ganz andere Resultate. Das gelbe Wolframsäurehydrat ging zwar bei genügender Dauer des Erhitzens in ein weisses Hydrat (?) über, aber in der Lösung war nicht, oder nur spurenweise, Metawolframsäure nachzuweisen. Die Versuche mit den schwer schmelzbaren Glasröhren wurden unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt, aber stets mit demselben Erfolg.

Als zur Controle noch einmal leicht schmelzbare Glasröhren angewandt wurden und während $4^1/_2$ Stdn. auf 170° erhitzt wurde, hatte sich wieder fast alles Wolframsäurehydrat gelöst, und in der Lösung konnte Metawolframsäure in grosser Menge nachgewiesen werden. Die leicht schmelzbaren Glasröhren waren nach dem Versuch stets stark angegriffen; die schwer schmelzbaren Glasröhren dagegen blieben unter denselben Umständen fast ganz intact.

Es ist somit erwiesen, dass die Qualität des Glases eine wesentliche Rolle spielte. Offenbar wird bei Anwendung von leicht schmelzbarem Glase demselben etwas Alkali entzogen und es entsteht ein metawolframsaures Salz[1]) (wesentlich wohl das Natriumsalz).

Bei einer nicht geöffneten Röhre fing der Inhalt an nach einiger Zeit zu gelatiniren, ein Umstand, der wahrscheinlich durch sich ausscheidende gallertartige Kieselsäure bedingt ist.

Die erhaltenen Lösungen reagirten zwar sauer, aber

[1]) Vielleicht auch ein kieselwolframsaures Salz.

sie lieferten im Exsiccator nach einigen Tagen eine krystallisirte, weisse Verbindung. Daraus folgt, dass sich in der Lösung ein Metawolframiat, aber nicht freie Metawolframsäure, befindet.

Immerhin hielt ich diese Versuche für interessant genug, um sie hier mitzutheilen.

Zusammenstellung der wichtigsten Resultate.

A. Wolframbronzen.

1. Es existirt nur eine Kaliumbronze, deren Zusammensetzung durch die Formel $K_2W_4O_{12}$ ausgedrückt wird.

2. Mehrere Kaliumnatriumbronzen existiren; untersucht wurden folgende Verbindungen:

a. $5K_2W_4O_{12} + 2Na_4W_5O_{15}$
b. $3K_2W_4O_{12} + 2Na_2W_3O_9$.

3. Saure Lithiumwolframiate liefern sowohl mit Wasserstoff reducirt, als auch bei der Elektrolyse keine Bronzen. Lässt man Zinn kurze Zeit auf das geschmolzene Gemisch $5Li_2O + 12WO_3$ einwirken, so entsteht ein Körper, welcher wesentlich als $Li_2W_5O_{15}$ zu betrachten ist, aber auch noch etwas Natrium enthält.

B. Wolframsaure Salze.

1. Natriumsalze.

a. Schmilzt man das Salz: $5Na_2O, 12WO_3 + 28$ aq, so findet folgende Zersetzung statt:

$$3\,(5Na_2O,\ 12WO_3) = \underset{\text{I}}{7Na_2W_4O_{13}} + \underset{\text{II}}{8Na_2WO_4}$$

Extrahirt man längere Zeit mit Wasser, so geht das Natriummetawolframiat in beträchtlicher Menge in Lösung.

Neu dargestellt wurden Salze von folgender Zusammensetzung:

b. $Na_2W_2O_7$
c. $Na_2W_5O_{16}$
d. $Na_2W_8O_{25}$

Sie entstehen durch Schmelzen von sauren Natriumwolframiaten.

e. Die von Lefort beschriebenen Biwolframiate konnten nicht gewonnen werden.

2. Kaliumsalze.

a. Das Salz: $5K_2O, 12WO_3 + 11$ aq erleidet durch Schmelzen folgende Zersetzung:

$$9(5K_2O, 12WO_3) = 7(5K_2O, 14\overset{I}{W}O_3) + 10K_2\overset{II}{W}O_4.$$

b. Die Verbindung: $K_2W_8O_{25}$ erhält man durch Elektrolyse des Gemisches $K_2O + 3WO_3$.

3. Lithiumsalze.

Schmilzt man $5Li_2O + 12WO_3$ und extrahirt danach mit Wasser, so entsteht $Li_2W_4O_{13}$. (Dem Natriumsalz entsprechend.)

C. Metawolframsaure Salze.

Die sauren Wolframiate liefern beim Erhitzen mit Wasser unter Druck bedeutende Quantitäten von Metawolframiaten.

Berlin, anorgan. Laboratorium der techn. Hochschule.

Ueber Diazoderivate des „symmetrischen" Tribromanilins;

von

Dr. H. Silberstein.

Die Untersuchungen von Griess und anderen Forschern haben ergeben, dass die Amidobenzole und die aromatischen Amidocarbonsäuren sich beim Diaziren ähnlich verhalten, indem beide Reihen von Körpern sowohl Diazosalze, als Diazoamidoderivate liefern, je nachdem man ein Salz oder die freie Base der betreffenden Verbindung mit salpetriger Säure behandelt. Das Carboxyl hat demnach keinen wesentlichen Einfluss auf den Gang der Reaction; eine freie Diazoverbindung $C_6H_4\overset{N_2}{\underset{COO}{\rangle}}$ lässt sich aus der

Amidobenzoësäure und deren Substitutionsprodukten nicht darstellen. Ganz anders verhalten sich dagegen die aromatischen Amidosulfonsäuren; dieselben liefern beim Behandeln mit salpetriger Säure ausschliesslich die sogenannten Sulfodiazobenzole von der allgemeinen Formel $C_6R_4\begin{matrix}N_2\\SO_2.O\end{matrix}\rangle$.

Von den Amidophenolen liefern die nicht substituirten mit Leichtigkeit Diazosalze, während schon die Salze der zweifach substituirten Diazophenole sehr unbeständig sind und durch Wasser oder Alkohol in ihre Componenten zerlegt werden. Dagegen sind von den freien Diazophenolen nur die substituirten bekannt. Von den Amidobenzolen und den Amidocarbonsäuren unterscheiden sich die Amidophenole hauptsächlich dadurch, dass sie keine Diazoamidoverbindungen zu bilden im Stande sind, was weniger durch den abgeschwächten basischen Charakter der Amidophenole, als vielmehr durch die eigenthümliche Wirkung des im Benzolkern enthaltenen Hydroxyls zu erklären ist, da ja die noch weniger basischen Amidocarbonsäuren wohl charakterisirte Diazoamidoverbindungen bilden. Es ist sonach höchst bemerkenswerth, dass die ihrer Basicität nach zwischen den Amidobenzolen und den Amidocarbonsäuren stehenden Amidophenole keine Diazoamidoderivate, wohl aber freie Diazophenole liefern, während die zwischen die Amidophenole und die Amidosulfonsäuren zu stellenden Amidocarbonsäuren keine freien Diazoverbindungen, wohl aber Diazoamidocarbonsäuren bilden.

Es musste deshalb von Interesse sein, die halogensubstituirten Aniline in ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure zu studiren, weil diese Verbindungen keinen basischen Charakter mehr besitzen.

Während die Mono- und Dihalogensubstitutionsprodukte des Anilins sich beim Diaziren dem Anilin vollständig ähnlich[1]) verhalten, sind die Diazoderivate der dreifach substituirten Aniline nur sehr wenig untersucht und von den Umsetzungsprodukten derselben nur einige analysirt und genauer

[1]) Griess, Jahresber. d. Chem. **1866**, S. 451 flg.

studirt. Da speciell das sogen. symmetrische Tribromanilin sich nicht mit Säuren verbindet, so war es von Interesse zu erfahren, ob dasselbe noch Diazosalze bilden kann. Man sollte nämlich erwarten, dass das Tribromanilin, analog dem nicht substituirten Anilin oder der Amidobenzoësäure, mit salpetriger Säure behandelt, nur Hexabromdiazoamidobenzol liefern werde. Andererseits war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass durch den Eintritt der Diazogruppe in das Tribromanilin dieses Diazosalze liefern würde.

Um nun zu untersuchen, welche Produkte sich beim Diaziren des Tribromanilins bilden — was durch die Angaben von Wuster und Nölting[1]) sowie v. Richter[2]), die blos qualitativer Natur sind, nicht entschieden ist —, habe ich dasselbe mit salpetriger Säure behandelt und die erhaltenen Diazoprodukte den bekannten Reactionen unterworfen, um festzustellen, ob und in welcher Weise diese Reactionen durch den Einfluss der drei Bromatome modificirt werden. In Anbetracht der einfachen Darstellung und leichten Handhabung der erhaltenen Produkte konnte ich das Verhalten derselben gegen einige Reagentien — die bis jetzt in ihrer Einwirkung auf Diazoverbindungen noch nicht studirt wurden — untersuchen.

Symmetrisches Tribromanilin.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde, nach dem von Fritsche angegebenen Verfahren[3]), wie folgt operirt. 100 Grm. reines Anilin habe ich in einem zwei Liter fassenden Kolben mit der berechneten Menge Brom behandelt. Anfangs wurde dasselbe tropfenweise zugegeben bis zu dem Punkt, wo die ganze Masse zu einem dicken Brei gestand; hierauf wurde mit Alkohol verdünnt und weiter Brom zugetröpfelt, was rascher geschehen kann, da die Reaction von da an nicht mehr so stürmisch wie anfangs verläuft. Um zu verhüten, dass durch die Reactionswärme der Alkohol

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **1874**, S. 1564 flg.
[2]) Das. **1875**, S. 1428.
[3]) Ann. Chem. Pharm. **44**, 291.

in's Sieden kommt und Brom abdampft, ist es nöthig, das Gefäss von Zeit zu Zeit abzukühlen. Der Process ist beendet, sobald die ganze Masse einen röthlichen Schein annimmt. Man lässt dann erkalten, filtrirt von der gefärbten Mutterlauge ab, wäscht mit verdünntem Alkohol und Wasser sorgfältig aus, um die etwa gebildeten Salze des Mono- und Dibromanilins, die leicht löslich sind, wegzuschaffen und krystallisirt das noch etwas gefärbte Produkt aus siedendem Alkohol um; man erhält so das Tribromanilin ganz rein, in vollständig farblosen Nadeln vom Schmelzp. 119°.

Später fand ich, dass die Ausbeute eine günstigere ist, wenn man Eisessig als Verdünnungsmittel wählt.

Der rasche Verlauf der Reaction gestattet in kürzester Zeit grosse Mengen reines Tribromanilin darzustellen. Die Ausbeute beträgt 75—85% der berechneten Menge.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Tribromanilin.

Leitet man in Tribromanilin, welches in Alkohol halb gelöst, halb suspendirt ist, unter Abkühlung salpetrige Säure, welche durch Erwärmen von Arsentrioxyd mit Salpetersäure entwickelt wird, im raschen Strome ein, so scheidet sich nach einiger Zeit ein gelber Körper aus. Die Zufuhr von salpetriger Säure wird unter fortwährendem Umrühren fortgesetzt, bis fast alles Tribromanilin umgewandelt ist, was sich leicht feststellen lässt, da die glänzenden Tribromanilinkrystalle sich sehr gut von dem neuen Körper unterscheiden. Das Produkt besteht hauptsächlich aus jenem gelben Körper, gleichzeitig bildet sich in geringer Menge eine zweite schwach gefärbte Verbindung und ausserdem bleibt immer ein geringer Rest von noch unzersetztem Tribromanilin zurück. Der gelbe Körper lässt sich vom zweiten, schwach gefärbten, sowie vom Tribromanilin dadurch trennen, dass man das von der alkoholischen Mutterlauge abfiltrirte Produkt so lange mit Aether auswäscht, bis eine Probe der zurückbleibenden Substanz sich vollständig in Wasser auflöst. Der so gereinigte Körper ist salpetersaures Tribromdiazobenzol.

Leitet man dagegen salpetrige Säure, die sich ohne Erwärmen der arsenigen- und Salpetersäure entwickelt, im langsamen Strome ein, so bildet sich der gelbe Körper in sehr geringer Menge, und das Produkt enthält viel mehr von der zweiten schwach gefärbten Verbindung; dabei bleibt jedoch immer der grösste Theil des Tribromanilins, selbst bei lang andauerndem Einleiten von salpetriger Säure, unangegriffen. Vom salpetersauren Tribromdiazobenzol lässt sich diese zweite schwach gefärbte Verbindung durch Wasser oder Salzsäure und vom Tribromanilin durch siedenden Alkohol trennen, da sie in diesen Flüssigkeiten unlöslich ist. Das so gereinigte Produkt ist Hexabromdiazoamidobenzol.

Beim Einleiten von salpetriger Säure in alkoholisches Tribromanilin bildet sich also nur in geringer Menge Hexabromdiazoamidobenzol und hauptsächlich, trotz der angewandten neutralen Lösung, salpetersaures Tribromdiazobenzol. Die Salpetersäure, welche die Entstehung dieser letzten Verbindung bedingt, könnte sich entweder durch Umsetzung der salpetrigen Säure mit dem wasserhaltigen Alkohol gebildet haben, oder dieselbe müsste bei der Entwicklung der salpetrigen Säure mit überdestillirt sein.

Es war deshalb vorauszusehen, dass die Bildung des Tribromdiazobenzolnitrats glatt verliefe, sobald man der alkoholischen Lösung des Tribromanilins die nöthige Menge Salpetersäure zusetzen würde, und in der That hat sich auch dieses vollständig bestätigt.

Tribromdiazobenzolnitrat.

Um dieses Salz rein zu erhalten, habe ich nun wie folgt operirt. Tribromanilin wird in der fünffachen Gewichtsmenge Alkohol theils gelöst, theils suspendirt und mit überschüssiger Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 versetzt. In die durch Eis stark abgekühlte Flüssigkeit wird dann salpetrige Säure — aus arseniger und Salpetersäure vom spec. Gew. 1,35 bis 1,4 gewonnen — im raschen Strome bis zur vollständigen Lösung eingeleitet. Die klare Flüssigkeit wird nun mit Aether versetzt, wobei sich ein hellgelber, krystallinischer Körper ausscheidet; die Reinigung desselben erfolgt durch

Decantiren der überstehenden Flüssigkeit und wiederholtes Auswaschen des Niederschlags mit Aether. Auf diese Weise gelingt es, in sehr kurzer Zeit bis 60 Grm. Tribromanilin in die Diazoverbindung überzuführen. Nimmt man Salpetersäure von geringerer Concentration, so erfolgt die Umsetzung nicht vollständig, und dauert das Einleiten von salpetriger Säure zu lange, so entsteht durch secundäre Umsetzung Tribrombenzol; trotzdem bleibt aber ein Theil des Tribromanilins unangegriffen. Die auf diese Weise dargestellte Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet und mit Bleichromat verbrannt[1])

I. 0,7210 Grm. Subst. gaben 0,4867 Grm. CO_2 und 0,0545 Grm. H_2O, entspr. 18,42 % C und 0,84 % H.

II. 0,6482 Grm. Subst. gaben 0,4400 Grm. CO_2 und 0,0537 Grm. H_2O, entspr. 18,51 % C und 0,92 % H.

Die Brombestimmungen nach der Carius'chen Methode ausgeführt:

III. 0,5426 Grm. Subst. gaben 0,7588 Grm. AgBr, entsprechend 59,51 % Br.

IV. 0,6243 Grm. Subst. gaben 0,8726 Grm. AgBr, entsprechend 59,44 % Br.

Die N-Bestimmungen, nach der Dumas'schen Methode ausgeführt:

V. 0,6216 Grm. Subst. gaben 51,5 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 10,41 % N.

VI. 0,5980 Grm. Subst. gaben 49,9 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 10,48 % N.

$C_6H_2Br_3 . N_2 . NO_3$.

	Berechnet.		Gefunden.					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_6	72	17,82 %	18,42	18,51	—	—	—	—
H_2	2	0,50 „	0,84	0,92	—	—	—	—
Br_2	240	59,40 „	—	—	59,51	59,44	—	—
N_3	42	10,40 „	—	—	—	—	10,41	10,48

[1]) Nur bei sehr vorsichtigem Erhitzen verläuft die Analyse normal. Die fein vertheilte Substanz muss auf einer möglichst langen Strecke mit Bleichromat innig gemischt werden, und selbst dann erfolgt die Verbrennung in einer Reihe aufeinander folgender Verpuffungen. Kommen grössere Mengen auf einmal zur Verpuffung, so wird die Verbrennungsröhre zertrümmert.

Im trockenen Zustande lässt sich das Tribromdiazobenzolnitrat ziemlich lange unverändert aufbewahren, während es sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit sehr rasch zersetzt Erhitzt, oder stark gerieben, explodirt es mit heftigem Knall; die Verpuffung tritt bei 85° ein. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Salzsäure, schwerer in Eisessig, sehr schwer in Alkohol und fast unlöslich in Aether, Benzol und Cloroform. Bei der angegebenen Darstellungsweise fällt es krystallinisch aus; man erhält hellgelbe, glänzende, rhombische Tafeln mit zugeschärften Kanten, sobald man der alkoholisch wässerigen Lösung vorsichtig Aether zusetzt.

Mit gewöhnlicher Natronlauge, Ammoniak, Cyankaliumlösung behandelt, zersetzt sich das Tribromdiazobenzolnitrat unter bedeutendem Erwärmen und lebhafter Stickstoffentwickelung. Giebt man zu der wässerigen Lösung des Nitrats Schwefelammonium, so bildet sich ein brauner Niederschlag, der sich aber sehr bald explosionsartig zerlegt.

Mit Alkohol erwärmt, wandelt sich das Tribromdiazobenzolnitrat bei verhältnissmässig niedriger Temperatur in „symmetrisches" Tribrombenzol, Stickstoff und Salpetersäure unter Aldehydbildung um. Die gelb gefärbten Nadeln von Tribrombenzol können durch Destillation für sich oder mit Wasserdämpfen sehr leicht gereinigt werden; dieselben schmelzen dann genau bei 119°. Auch aus den Mutterlaugen, die bei der Darstellung des Tribromdiazobenzolnitrats zurückbleiben, scheidet sich noch die Verbindung, nach Abdestilliren des Aethers, in bedeutender Menge aus.

Das Tribrombenzol wurde zuerst von V. Meyer und Stüber durch Behandeln des Tribromanilins mit Salpetrigäther unter Erwärmen dargestellt.[1]) Dieselben geben den Schmelzpunkt zu 118,5° an. Auf dieselbe Weise stellte es in grosser Menge Reincke dar,[2]) während Bässmann es durch Versetzen der warmen alkoholischen Lösung von Tribromanilin mit wässerigem Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure erhielt.[3]) Nach Körner, der das Tribrombenzol in andere

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **1871**, S. 961.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **186**, 271.
[3]) Das. **191**, 206.

Benzolderivate übergeführt hat, liegt der Schmelzpunkt desselben bei 119,6°.

Bemerkenswerth ist, dass das Tribromdiazobenzolnitrat, mit Wasser gekocht, keinen Stickstoff entwickelt. Ueberlässt man die kalte wässerige Lösung sich selbst, so scheidet sich nach einigen Tagen in geringer Menge ein braun gefärbter Niederschlag aus, der zum grössten Theil aus Nadeln besteht. Wird derselbe mit Wasser ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und durch Aether von den Nadeln — die ein Gemenge von Tri- und Tetrabrombenzol zu sein scheinen — befreit, so ist der Rückstand eine fast farblose amorphe Substanz, die beim Erhitzen noch verpufft. Beim wochelangen Stehen der kalten wässerigen Lösung des Nitrats scheiden sich am Boden des Gefässes in geringer Menge dunkelbraune Krystalle aus, die ebenfalls beim Erhitzen verpuffen und die ihrem ganzen Verhalten nach mit dem weiter unten zu beschreibenden, durch Erwärmen von Tribromdiazobenzolnitrat mit Benzol sich bildenden Körper die grösste Aehnlichkeit zeigen. Leider habe ich weiter keine Aufschlüsse über diese complicirten Umsetzungsprodukte erlangen können.

Bei allen Umsetzungen der Diazoverbindungen erhält man entweder Produkte, die durch Austausch der Diazogruppe gegen einwerthige Elemente oder Radicale entstehen, oder es treten complicirte Condensationsprodukte auf. Da das Tribromdiazobenzolnitrat, der drei Bromatome im Benzolkern wegen, wenig Angriffspunkte für die bei der Zersetzung desselben auftretenden Oxydationsstufen des Stickstoffs bietet, so konnte ich erwarten, dass dasselbe, beim Erwärmen mit einem passenden indifferenten Lösungsmittel, einen Körper liefern werde, den man als directes Zersetzungsprodukt des Tribromdiazobenzolnitrats nur durch die Wirkung der Wärme betrachten könnte.

Ich habe demnach versucht, das Tribromdiazobenzolnitrat mit Eisessig auf eine bestimmte Temperatur zu erhitzen in der Erwartung, dass der Eisessig keinen Antheil an der Reaction nehmen werde. Diese Annahme stützt sich

auf die Thatsache, dass die Diazobenzolperbromide und die Diazobromide beim Erwärmen mit Eisessig, ohne diesen zu verändern, glattauf in Brombenzole und Stickstoff zerfallen.[1]) Eisessig spielt dabei nur die Rolle eines Wärmevehikels. Dem gegenüber steht aber die Beobachtung von Hayduck, nach welcher sich beim Erwärmen der Diazoorthoamidoparasulfotoluolsäure mit Eisessig neben einigen Zersetzungsprodukten von nicht bestimmter Zusammensetzung eine Acetyl enthaltende Säure bildet.[2]) Weitere Angaben über das Verhalten der Diazoverbindungen gegen Eisessig liegen nicht vor.

Der Verlauf der Reaction ist nun folgender. Das Tribromdiazobenzolnitrat löst sich im kalten Eisessig nur schwer, im warmen dagegen ziemlich leicht auf und scheidet sich beim Erkalten unverändert wieder aus. Bei stärkerem Erhitzen findet eine stürmische Entwicklung von Stickstoff und Oxydationsstufen desselben statt; beim Erkalten der Lösung scheiden sich stark gefärbte Nadeln aus; eine weitere, freilich noch mehr verunreinigte Portion derselben Substanz erhält man durch Versetzen des Filtrats mit wenig Wasser. Bei Zusatz von mehr Wasser fällt eine rothe, klebrige, nicht krystallisirbare Masse aus, die beim Kochen mit Wasser unter Stickstoffentwickelung verharzt. Die Nadeln können durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle oder durch wiederholte Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt werden. Sie haben den Schmelzpunkt 119° und stimmen in allen ihren Eigenschaften mit denen des „symmetrischen" Tribrombenzols überein, was auch die Analysen bestätigten.

I. 0,5135 Grm. Subst. gaben 0,4217 Grm. CO_2 und 0,0511 Grm. H_2O, entspr. 22,40 % C und 1,09 % H.

II. 0,5833 Grm. Subst. gaben 0,4818 Grm. CO_2 und 0,0630 Grm. H_2O, entspr. 22,53 % C und 1,2 % H.

III. 0,4250 Grm. Subst. gaben 0,7595 Grm. AgBr, entsprechend 76,05 % Br.

IV. 0,3812 Grm. Subst. gaben 0,6791 Grm. AgBr, entsprechend 75,81 % Br.

---

[1]) v. Richter, Ber. Berl. chem. Ges. **1875**, S. 1428.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **172**, 215.

Zu den Analysen I und III wurde die durch Umkrystallisiren aus Alkohol, zu II und IV die durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigte Substanz verwendet.

$C_6 H_3 Br_3$.

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	22,86 %	22,40	22,53	—	—
H_3	3	0,95 „	1,09	1,20	—	—
Br_3	240	76,19 „	—	—	76,05	75,81

Da Eisessig sich als nicht indifferent erwies, so habe ich statt dessen reines krystallisirtes Benzol als Verdünnungsmittel angewandt. 25 Grm. Tribromdiazobenzolnitrat wurden mit 100 Grm. Benzol vorsichtig im Wasserbade erwärmt. Bei 40° entwickeln sich farblose Gasblasen, jedoch steigert sich die Temperatur durch die Reactionswärme von selbst bis auf 50° und höher; dabei findet stossweise eine reichliche Entwicklung von Stickstoff und rothbraunen Dämpfen statt, und es scheidet sich nach und nach ein amorpher Körper aus, indem zugleich das Benzol sich roth färbt. Nachdem die Gasentwickelung aufgehört, erwärmt man noch kurze Zeit im Wasserbade, um sicher zu sein, dass alles Nitrat umgesetzt ist. Der ausgeschiedene, von der Benzolmutterlauge befreite, mit Aether ausgewaschene und getrocknete amorphe Körper verpufft beim Erhitzen und setzt sich, mit Wasser oder Alkohol behandelt, schon in der Kälte, rascher und vollständig bei mässigem Erwärmen, in einen gelben, krystallinischen Körper um. Im wässrigen Filtrat lässt sich mit Leichtigkeit freie Salpetersäure nachweisen, und es scheint demnach der amorphe Körper das salpetersaure Salz einer sehr schwachen Base zu sein. Die freie Base wurde durch Behandeln des Nitrats mit warmem Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten; über Schwefelsäure getrocknet und mit Bleichromat verbrannt lieferte dieselbe folgende Resultate:

I. 0,3246 Grm. Subst. gaben 0,3062 Grm. CO_2 und 0,0296 Grm. H_2O, entspr. 25,72 % C und 1,02 % H.

II. 0,4235 Grm. Subst. gaben 0,3967 Grm. CO_2 und 0,0347 Grm. H_2O, entspr. 25,55 % C und 0,91 % H.

Eine Br-Bestimmung, durch Verbrennen der Substanz mit Kalk, ergab:

III. 0,5150 Grm. Substanz gaben 0,7010 Grm. AgBr, entsprech. 57,86 % Br.

Eine N-Bestimmung, nach der Dumas'schen Methode ausgeführt, ergab:

IV. 0,6422 Grm. Subst. gaben 52,23 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 10,21 % N.

Aus diesen Zahlen leitet sich die Formel $C_6H_2Br_2N_2O$ ab.

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	25,90 %	25,72	25,55	—	—
H_2	2	0,72 „	1,02	0,91	—	—
Br_2	160	57,55 „	—	—	57,86	—
N_2	28	10,07 „	—	—	—	10,21
O	16	5,76 „				

Dieser Körper ist, seinen Eigenschaften und Umsetzungen nach, ein Dibromdiazophenol. Er ist im trocknen Zustande und bei Lichtabschluss ziemlich beständig und lässt sich unverändert aufbewahren. Erhitzt, verpufft die Verbindung bei 142°. Von kochendem Wasser wird dieselbe nicht angegriffen, durch siedenden Alkohol aber bei anhaltendem Kochen theilweise zersetzt. Das Dibromdiazophenol ist fast unlöslich in kaltem und wenig löslich in heissem Wasser, aus dem es beim Erkalten in gelben schiefen Prismen krystallisirt, leicht löslich in heissem Aethyl- und Amylalkohol; von Aether und Chloroform wird es nur in geringer Menge aufgenommen, leichter von warmem Benzol. Es hat schwach basische Eigenschaften und bildet Salze, die durch mässiges Erwärmen der Base mit concentrirten Säuren entstehen; dieselben sind sehr unbeständig und werden durch Wasser in die Säure und die freie Base zerlegt. Bei stärkerem Erhitzen mit Säuren tritt Stickstoffentwicklung ein; so beim Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure; dabei bilden sich unter Stickstoffentwicklung farblose, leicht sublimirbare Nadeln, die sich in Natronlauge lösen und auf Zusatz von Säuren wieder unverändert ausfallen (Tribromphenol).

Beim Kochen des Dibromdiazophenols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure konnte ich geringe Mengen von Dibromchinon nachweisen. Mit Zinn und Salzsäure behandelt, löst sich das Dibromdiazophenol zu einer farblosen Flüssigkeit auf; wird das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat eingedampft, so scheiden sich schwach gefärbte quadratische Prismen von salzsaurem Dibromamidophenol aus, während das Filtrat, mit Kalilauge erwärmt, Ammoniak entwickelt.

$$C_6H_2Br_2\begin{cases}\diagup\!\!\!

Erwärmen des Tribromdiazobenzolnitrats mit Benzol ein amorpher Körper — Dibromdiazophenolnitrat — aus. Wird aus dem Filtrat durch einen starken Luftstrom das Benzol verjagt, so hinterbleibt eine krystallinische Masse, die aus einem in Aether schwer löslichen und einem leicht löslichen Theil besteht. Der in Aether unlösliche Rückstand besteht aus Dibromdiazophenol. Aus dem in Aether leicht löslichen Theile erhält man, nach dem Auswaschen mit kaltem und wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 98°, die in allen ihren Eigenschaften mit dem weiter unten zu beschreibenden Tetrabrombenzol übereinstimmen. 0,3716 Grm. Substanz gaben 0,7116 Grm. AgBr, entsprechend 81,48 % Br; $C_6H_2Br_4$ verlangt 81,22 % Br. Durch Destillation der Benzolmutterlauge mit Wasserdämpfen konnte ich Nitrobenzol nachweisen.

Beim Erwärmen des Tribromdiazobenzolnitrats mit Benzol bilden sich also Dibromdiazophenolnitrat, Dibromdiazophenol, Tetrabrombenzol und Nitrobenzol. Diese complicirte Reaction findet ihren einfachsten Ausdruck in folgenden Gleichungen:

I. $C_6H_2Br_2BrN=N-ONO_2 + C_6H_6 = C_6H_2Br_2\begin{cases}N=N\\O\end{cases} + C_6H_5NO_2 + HBr.$

II. $C_6H_2Br_3N_2NO_3 + HBr = C_6H_2Br_4 + N_2 + HNO_3.$

III. $C_6H_2Br_2\begin{cases}N=N\\O\end{cases} + HNO_3 = C_6H_2Br_2\begin{cases}N=N-NO_3\\OH\end{cases}.$

Ganz ähnlich verhält sich das Tribromdiazobenzolnitrat beim Erwärmen mit Chloroform, nur bilden sich in diesem Fall geringe Mengen von Chlorpikrin. Doch ist Chloroform als Verdünnungsmittel nicht zu empfehlen, da sich hauptsächlich das in Chloroform zwar schwer, aber doch lösliche freie Dibromdiazophenol bildet, dessen Trennung vom gleichzeitig gebildeten Tetrabrombenzol mit Schwierigkeiten verbunden sit, die bei Anwendung von Benzol wegfallen, da sich hier nur hauptsächlich das in Benzol unlösliche Dibromdiazophenolnitrat bildet.

Sieht man von der secundären Einwirkung des Benzols oder Chloroforms ab, so zerlegt sich also das Tribromdiazobenzolnitrat beim Erhitzen in Dibromdiazophenol und Tetrabrombenzol.

Tribromdiazobenzolsulfat.

Die Darstellung dieses Salzes gelingt leicht, indem man das Nitrat in Wasser auflöst, mässig concentrirte Schwefelsäure zugiebt und mit Alkohol und Aether versetzt. Noch einfacher lässt sich das Sulfat — analog dem Nitrat, durch Behandeln des mit Schwefelsäure versetzten alkoholischen Tribromanilins mit salpetriger Säure bis zur Lösung und Fällen mit Alkohol und Aether — darstellen. Die Befreiung von den letzten Spuren freier Schwefelsäure kann durch nochmaliges Auflösen des Sulfats in Wasser und Fällen mit Alkohol und Aether bewirkt werden. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde mit Bleichromat verbrannt.

I. 0,5503 Grm. Subst. gaben 0,3227 Grm. CO_2 und 0,0431 Grm. H_2O, entspr. 16,0 % C und 0,87 % H.

Eine Br-Bestimmung, durch Verbrennen der Substanz mit Kalk ausgeführt, ergab:

II. 0,4115 Grm. gaben 0,5300 Grm. AgBr, entspr. 54,80 % Br.

$C_6H_2Br_3 . N_2 . HSO_4$.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_6	72	16,40 %	16,00	—
H_3	3	0,68 „	0,87	—
Br_3	240	54,67 „	—	54,80

Das Tribromdiazobenzolsulfat lässt sich im trocknen Zustande aufbewahren, färbt sich jedoch mit der Zeit braun. Bei dieser Darstellungsweise wurde es in fast farblosen Prismen erhalten. Beim Erhitzen zersetzt es sich nach und nach unter nur schwacher Verpuffung. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, jedoch leichter, wie das Nitrat, unlöslich in Aether und Benzol.

Mit Alkohol zusammengebracht zersetzt es sich schon theilweise in der Kälte, rasch und vollständig aber beim Erwärmen in Tribrombenzol, Schwefelsäure und Stickstoff,

der in quantitativer Menge entweicht; dabei geht der Alkohol in Aldehyd über.

Merkwürdig ist es, dass das Sulfat, mit angesäuertem Wasser gekocht, kein Tribromphenol bildet. Bei der Reaction entweicht etwa die Hälfte des im Sulfat enthaltenen Stickstoffs, während sich nach und nach in reichlicher Menge ein brauner, amorpher, noch ungefähr 2% N enthaltender Körper ausscheidet, über dessen Natur ich weiter keine Aufschlüsse erlangen konnte, da es mir nicht gelungen ist, aus demselben eine krystallisirbare Substanz darzustellen. Aus der wässerigen Mutterlauge kann man durch Aether noch eine sehr geringe Menge von stark verunreinigten Krystallen gewinnen, die sich jedoch nicht in Natronlauge auflösen, was das Tribromphenol thun würde.

Die merkwürdige Einwirkung von Eisessig auf das Nitrat veranlasste mich, auch das Sulfat mit diesem Agens zu behandeln; dabei bildet sich, abgesehen von einer geringen Menge Harz, fast nur Tribrombenzol, welches sich mit den Essigsäuredämpfen verflüchtigt. Der Stickstoff entweicht in fast quantitativer Menge, denn 1,1270 Grm. Substanz lieferten 48,2 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entsprech. 5,3% N, während das Sulfat 6,4% N verlangt.

Eine besondere Umsetzung beobachtete ich, als ich das Tribromdiazobenzolsulfat mit Benzaldehyd erwärmte. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung färbte sich die Lösung braunschwarz, und beim Erkalten erstarrte die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der, vom überschüssigen Benzaldehyd durch Auswaschen mit kaltem Alkohol befreit, sich in siedendem Alkohol zum grössten Theil auflöste; derselbe bestand aus reinem Tribrombenzol. Der in Alkohol unlösliche Rückstand löste sich leicht in Wasser, entwickelte, mit Kalilauge versetzt, Ammoniak, und gab mit Bariumchlorid einen weissen, in Säuren unlöslichen Niederschlag von Bariumsulfat. Es war also kein Zweifel, dass derselbe aus Ammoniumsulfat bestand.

Von kochendem Benzol wird das Sulfat nicht angegriffen.

Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Tribromdiazobenzolnitrat.

A. Einwirkung der Salzsäure.

Es gelingt nicht, das Tribromdiazobenzolchlorid auf eine ähnliche Weise wie das Nitrat oder Sulfat darzustellen, denn die alkoholisch salzsaure Lösung des mit salpetriger Säure gesättigten Tribromanilins scheidet, mit Aether versetzt, erst nach und nach farblose Nadeln von Tribromchlorbenzol aus. In der Flüssigkeit konnte ich mit Sicherheit freies Brom nachweisen, was auf die merkwürdige Thatsache hindeutet, dass der Benzolrest in einem Theil der in Lösung befindlichen Diazoverbindung zersetzt wird. Richter hat durch Behandeln von in Eisessig suspendirtem Tribromanilin mit salpetriger Säure bis zur Lösung und Versetzen derselben mit Salzsäure einen Niederschlag erhalten, den er als „wahrscheinlich aus Tribromdiazobenzolchlorid bestehend“ betrachtete.[1]) Aus der Analogie bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure zu schliessen, war das auch zu erwarten. Ich habe den Versuch wiederholt und gefunden, dass der dabei entstehende Niederschlag sehr leicht in Aether löslich, in Wasser aber unlöslich ist, mithin kein Diazosalz sein kann. Derselbe besteht vielmehr aus unreinem Tribromchlorbenzol. Die Diazoverbindung ist dagegen im Filtrat enthalten und kann daraus durch Bromwasser als Perbromid gefällt werden.

Während das Tribromdiazobenzolchlorid nicht in fester Form erhalten werden konnte, gelang es mir, das demselben entsprechende Perbromid darzustellen. Tribromdiazobenzolnitrat löst sich in concentrirter Salzsäure sehr leicht. Erwärmt man die hellgelbe Lösung, so nimmt dieselbe eine immer intensiver werdende dunkelgelbe Färbung an, und endlich trübt sich die ganze Masse unter Ausscheidung hellgelber Krystalle. Wird das Filtrat wieder erhitzt, so scheidet sich eine weitere Portion von Krystallen aus und diese Operation kann einige Male wiederholt werden, bis zuletzt unter

[1]) A. a. O.

Stickstoffentwidklung rothe Zersetzungsprodukte auftreten. Die gelben Krystalle sind, ihren Eigenschaften und Umsetzungen nach, Tribromdiazobenzolchloridperbromid, wie dieses auch die nachstehenden Analysen bestätigen. Die beim Erhitzen des Nitrats mit Salzsäure zuerst ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und mit Bleichromat verbrannt.

I. 0,8214 Grm. Subst. gaben 0,3945 Grm. CO_2 und 0,0385 Grm. H_2O, entspr. 13,1 % C und 0,52 % H.

II. 0,7568 Grm. Subst. gaben 0,3622 Grm. CO_2 und 0,0436 Grm. H_2O, entspr. 13,05 % C und 0,64 % H.

Zwei Halogenbestimmungen, III nach der Carius'schen Methode, IV durch Verbrennen der Substanz mit Kalk ausgeführt, ergaben:

III. 0,5212 Grm. Subst. gaben 1,0447 Grm. AgBr + AgCl, entsprechend 80,61 % Br + Cl.

IV. 0,4805 Grm. Subst. gaben 0,9733 Grm. AgBr + AgCl, entsprechend 81,36 % Br + Cl.

Die N-Bestimmungen, nach der Dumas'schen Methode ausgeführt, ergaben:

V. 0,8855 Grm. Subst. gaben 37,2 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 5,6 % N.

VI. 0,9560 Grm. Subst. gaben 40,72 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 5,35 % N.

$C_6H_2Br_3 . N_2 . Cl . Br_2$.

	Berechnet.			Gefunden.					
				I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_6	72	13,39 %		13,10	13,05	—	—	—	—
H_2	2	0,37 „		0,52	0,64	—	—	—	—
Br_5	400	74,42 „	81,03	—	—	80,61	81,36	—	—
Cl	35,4	6,61 „							
N_2	28	5,21 „		—	—	—	—	5,6	5,35

Die eben beschriebene merkwürdige Reaction lässt sich dadurch erklären, dass beim Erhitzen des Tribromdiazobenzolnitrats mit Salzsäure Chlor frei wird, welches in einem Theil der Diazoverbindung Brom ersetzt; das frei werdende Brom addirt sich zum gebildeten Tribromdiazochlorid, und es scheidet sich das in Säuren unlösliche Perbromid aus. Im Filtrat konnten Brom und Chlor in wechselnden Verhältnissen enthaltende Diazosalze nachgewiesen werden. Ich

habe durch wiederholtes Erhitzen des Tribromdiazobenzolnitrats mit HCl das Perbromid abgeschieden und das klare Filtrat einige Tage stehen lassen. Unter fortwährender Stickstoffentwicklung setzten sich Nadeln ab, die ich durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt habe. Die Nadeln schmelzen bei 60°—70°, während das Tibromchlorbenzol bei 80° schmilzt und das Tetrachlorbenzol den Schmelzpunkt 50°—51° zeigt. Eine Halogenbestimmung ergab, dass diese Nadeln aus einem Gemenge von gebromten und gechlorten Benzolen bestehen. Noch einfacher lässt sich die Anwesenheit verschiedener Diazosalze im Filtrat durch Fällen desselben mit Bromwasser nachweisen; dabei erhält man alle in Lösung befindliche Diazoverbindung als Perbromid, welches, mit Eisessig erwärmt, wiederum die Bromchlorbenzole liefert. Da diese letzteren in allen ihren Eigenschaften sich ganz ähnlich verhalten, so konnte ich keine Trennung derselben bewirken.

Das Tribromdiazobenzolchloridperbromid zeigt alle bekannten Reactionen der Perbromide. In trocknem Zustande und bei Lichtabschluss lässt es sich gut aufbewahren. Bei der Darstellung erhält man es in hellgelben, glänzenden Prismen, die stark gestreift sind. Erhitzt, verpufft es bei 100° und zerfällt in Tribromchlorbenzol, Stickstoff und Brom. Es ist fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; am meisten wird es noch von Wasser und Alkohol aufgenommen.

Beim Erwärmen mit Eisessig setzt es sich unter Brom- und Stickstoffentwicklung in Tribromchlorbenzol um. Die aus heissem Alkohol umkrystallisirte Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet und mit Bleichromat verbrannt.

I. 0,5237 Grm. Subst. gaben 0,4033 Grm. CO_2 und 0,0386 Grm. H_2O, entspr. 21,0 % C und 0,81 % H.

II. 0,6635 Grm. Subst. gaben 0,4975 Grm. CO_2 und 0,0496 Grm. H_2O, entspr. 20,45 % C und 0,83 % H.

Zwei Halogenbestimmungen, III nach der Carius'schen Methode, IV durch Verbrennen der Substanz mit Kalk ausgeführt, ergaben:

III. 0,4612 Grm. Subst. gaben 0,9277 Grm. AgBr + AgCl, entsprechend 78,33 % Br + Cl.

IV. 0,3805 Grm. Subst. gaben 0,7721 Grm. AgBr + AgCl, entsprechend 79,05 % Br + Cl.

$C_6H_2Br_3Cl$.

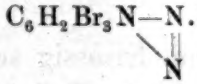
Berechnet.				Gefunden.			
				I.	II.	III.	IV.
C_6	72	20,60 %		21,00	20,45	—	—
H_2	2	0,57 „		0,81	0,83	—	—
Br_3	240	68,67 „	78,83	—	—	78,83	79,05
Cl	35,4	10,16 „					

Das Tribromchlorbenzol ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht dagegen in heissem Alkohol und Eisessig, Aether, Benzol und Chloroform. Beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung scheidet es sich in seideglänzenden, farblosen, bis zwei Zoll langen Nadeln aus, die bei 80° schmelzen und sehr leicht sublimiren.

Giebt man zu verdünntem, wässerigem Ammoniak das Perbromid in kleinen Portionen hinzu, so scheidet sich ein stark braun gefärbter Niederschlag aus, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, freilich unter bedeutendem Verlust, farblos erhalten wird. Zwei Analysen gaben Zahlen, die mit der Formel $C_6H_2Br_3N_3$ gut übereinstimmen.

I. 0,4057 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kalk 0,6469 Grm. AgBr, entspr. 67,87 % Br.

II. 0,4938 Grm. gaben 48,1 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 12,24 % N.



Berechnet.			Gefunden.	
			I.	II.
Br_3	240	67,41 %	67,87	—
N_3	42	11,80 „	—	12,24

Das Tribromdiazobenzolimid krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 59° schmelzen, und, etwas höher erhitzt, unter schwacher Verpuffung verkohlen. Mit Wasserdämpfen lässt es sich destilliren. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, Aether und Chloroform. Es unterscheidet sich dadurch von dem von Griess dargestellten Diazobenzolimid: $C_6H_5N_3$, dass es durch Zink und

Schwefelsäure nicht zu Tribromanilin und Ammoniak reducirt wird.

Den aromatischen Aminen gegenüber verhält sich das Tribromdiazobenzolchloridperbromid wie andere Diazosalze. Giebt man zu abgekühltem alkoholischem Anilin das Perbromid in kleinen Portionen hinzu, so löst es sich auf, ohne dass dabei eine Stickstoffentwicklung stattfindet. Die Lösung nimmt auf Zusatz von Salzsäure eine intensiv rothe Farbe an; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein Niederschlag aus, der, aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, farblose Nadeln von Tribromanilin liefert. Die Bildung des letzteren lässt sich durch folgende Gleichung erklären:

$$3\,C_6H_2Br_3N_2ClBr_2 + 10\,C_6H_5NH_2 = C_6H_2Br_3NH_2 + 3\,C_6H_2Br_3N_2 . C_6H_4(NH_2) + 3\,C_6H_5NH_2HBr + 3\,C_6H_5NH_2HCl.$$

Die Bildung der Anilinsalze habe ich nachgewiesen, indem ich als Verdünnungsmittel statt Alkohol Aether nahm, in dem bekanntlich die Anilinsalze unlöslich sind.

Aus alkoholischem Dimethylanilin und Methyldiphenylamin scheidet das Perbromid rothe krystallinische Niederschläge ab, die mit dem weiter unten zu beschreibenden Dimethylamidoazo- und Methylphenylamidoazotribrombenzol identisch sind.

Mit Quecksilberdiphenyl zusammengebracht zersetzt sich das Perbromid nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2Hg + C_6H_2Br_3N_2ClBr_2 = Hg\begin{matrix}C_6H_5\\Br\end{matrix} + C_6H_5Br + C_6H_2Br_3Cl + N_2.$$

B. Einwirkung der Bromwasserstoffsäure.

So wenig Erfolg die Versuche des Tribromdiazobenzolchlorids zu gewinnen hatten, so leicht gelingt die Darstellung des Bromids. Versetzt man eine wässerige Lösung des Nitrats mit bromfreier HBr, so scheidet sich ein amorpher gelber Niederschlag aus, der in Krystallen erhalten wird, wenn man verdünnte HBr anwendet und die klare Lösung tüchtig schüttelt. Der mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschene Niederschlag wurde über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

I. 0,3825 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kalk 0,6836 Grm. AgBr, entspr. 76,05 % Br.

II. 0,5426 Grm. gaben 29,4 Ccm. N (auf 0°, 769 Mm. Bar. red.), entspr. 6,8 % N.

$C_6H_2Br_4 . N_2 . Br.$

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
Br_4	320	75,83 %	76,05	—
N_2	28	6,63 „	—	6,8

Das Tribromdiazobenzolbromid krystallisirt in glänzenden goldgelben rhombischen Tafeln. Bei Lichtabschluss lässt es sich kurze Zeit unverändert aufbewahren; dem directen Sonnenlicht ausgesetzt, zersetzt es sich rasch in Tetrabrombenzol und Stickstoff. Beim Erhitzen explodirt es fast ebenso heftig wie das Nitrat. Es ist schwer löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol und Aether. Mit Benzol erhitzt, zersetzt es sich nur bei anhaltendem Kochen, mit Eisessig dagegen sehr leicht, in Tetrabrombenzol und Stickstoff.

Das Tribromdiazobenzolbromidperbromid erhält man als amorphen Niederschlag beim Versetzen der wässerigen Lösung des Nitrats mit Brom und Bromwasserstoffsäure. Ich habe es auch in orangegelben prismatischen Nadeln erhalten durch Behandeln der wässerigen Lösung des Nitrats mit concentrirter bromfreier HBr, es fällt das Bromid aus, man erhitzt dann das Filtrat, ähnlich wie bei der Darstellung des Chloridperbromids, bis zur Krystallbildung. In allen seinen Umsetzungen gleicht es vollständig dem Chloridperbromid.

0,5047 Grm. gaben beim Verbrennen mit Kalk 0,9810 Grm. AgBr entspr. 82,7 % Br.

$C_6H_2Br_3N_2BrBr_2$ verlangt 82,47 % Br.

Durch Erwärmen des Bromids oder Perbromids mit Eisessig habe ich das bekannte „unsymmetrische" Tetrabrombenzol in sehr schönen farblosen Nadeln erhalten; dieselben zeigen den Schmelzpunkt 98,5°. Das Tetrabrombenzol wurde zuerst von Körner[1]) und fast gleichzeitig von V. Meyer[2]) aus Tribromphenol und Phosphorpentabromid dargestellt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **137**, 218.

[2]) Das. S. 227.

Wurster und Nölting[1]) haben es durch Zersetzen des Perbromids mit Alkohol erhalten; die dabei sich gleichzeitig bildenden $C_6H_2Br_4$ und $C_6H_3Br_3$ wurden durch fractionirte Destillation getrennt. v. Richter[2]) hat es durch Einleiten von salpetriger Säure in, in Eisessig gelöstes Tribromanilin, Zusatz von HBr und Kochen erhalten. Auch die Tetrabromsulfobenzolsäure liefert beim Erhitzen mit HBr auf 150° Tetrabrombenzol.[3]) In der neuesten Zeit hat Losanitsch[4]) gefunden, dass beim Behandeln des Tribromanilins mit concentrirter Salpetersäure sich in geringer Menge (5%) $C_6H_2Br_4$ vom Schmelzpunkt 95°—96° bildet. Endlich wurde dasselbe von mir (vergl. S. 111) als Zersetzungsprodukt des Tribromdiazobenzolnitrats beim Erwärmen desselben mit Benzol erhalten.

C. Einwirkung der Jodwasserstoffsäure.

Beim Versetzen der wässerigen Lösung des Nitrats mit concentrirter Jodwasserstoffsäure tritt eine stürmische Stickstoffentwicklung ein; dabei scheidet sich durch Jod braun gefärbtes Tribromjodbenzol aus. Der Niederschlag wurde zur Befreiung von Jod mit kaltem Alkohol ausgewaschen und wiederholt aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Zwei Analysen lieferten folgende Zahlen:

Bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter Kupferspirale gaben:

I. 0,6208 Grm. Subst. 0,3756 Grm. CO_2 und 0,0458 Grm. H_2O, entspr. 16,5 % C und 0,82 % H.

Eine Halogenbestimmung nach der Carius'schen Methode ausgeführt, ergab:

II. 0,5023 Grm. Subst. gaben 0,9060 Grm. AgBr + AgJ, entspr. 82,85 % Br + J.

$C_6H_2Br_3J$.

	Berechnet.			Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_6	72	16,33 %		16,50	—
H_2	2	0,45 „		0,82	—
Br_3	240	54,42 „	83,22	—	82,85
J	127	28,80 „			

[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.
[3]) Jahresber. d. Chem. **1878**, S. 845.
[4]) Ber. Berl. chem. Ges. **1882**, S. 472.

Das Tribromjodbenzol ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet es sich in farblosen Nadeln aus, die bei 103,5° schmelzen und leicht sublimirbar sind.

Diazoamido- und Amidoazoverbindungen. Hexabromdiazoamidobenzol.

Eine allgemeine Bildungsweise der Diazoamidoverbindungen besteht in der Einwirkung primärer Amine auf Diazonitrate nach der Gleichung:

$$R' . N_2 . NO_3 + 2R'NH_2 = R' . N_2 . N\frac{H}{R'} + R'NH_2 . HNO_3.$$

Da das Tribromanilin keine basischen Eigenschaften besitzt, so kann es dem Tribromdiazobenzolnitrat nicht die Salpetersäure entziehen, es gelingt daher nicht, das Hexabromdiazoamidobenzol auf diesem Wege darzustellen. Ich habe dagegen dieses Diazoamidobenzol neben dem Nitrat erhalten durch lang andauerndes Einleiten von salpetriger Säure im langsamen Strom in stark abgekühltes alkoholisches Tribromanilin; hierbei bildet es sich jedoch nur in geringer Menge. Das Reactionsprodukt wurde durch Wasser vom Nitrat und durch siedenden Alkohol von noch unzersetztem Tribromanilin getrennt und zuletzt aus Benzol umkrystallisirt. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde mit Bleichromat verbrannt.

I. 0,5022 Grm. Subst. gaben 0,3960 Grm. CO_2 und 0,0392 Grm. H_2O, entspr. 21,5 % C und 0,86 % H.

II. 0,4308 Grm. Subst. gaben 0,3425 Grm. CO_2 und 0,0356 Grm. H_2O, entspr. 21,68 % C und 0,89 % H.

Eine Brombestimmung nach der Carius'schen Methode ausgeführt, ergab:

III. 0,3815 Grm. Subst. gaben 0,6446 Grm. AgBr, entspr. 71,90 % Br.

Zwei N-Bestimmungen wurden nach der Dumas'schen Methode ausgeführt:

IV. 0,8246 Grm. gaben 42,3 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 6,44 % N.

V. 0,9605 Grm. gaben 48,6 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 6,35 % N.

$$C_6H_2Br_3 . N_2 . N\begin{matrix}H\\C_6H_2Br_3\end{matrix}.$$

	Berechnet.		Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{12}	144	21,46 %	21,50	21,68	—	—	—
H_5	5	0,75 „	0,86	0,89	—	—	—
Br_6	480	71,53 „	—	—	71,9	—	—
N_3	42	6,26 „	—	—	—	6,44	6,35

Das Hexabromdiazoamidobenzol ist ziemlich beständig und wird in der Kälte von Säuren nicht angegriffen, beim Erwärmen wird es unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, leichter in Chloroform und sehr leicht in heissem Benzol. Aus den beiden letzten Lösungsmitteln scheidet es sich in kleinen farblosen Nadeln aus, die bei 158° unter theilweiser Zersetzung schmelzen und, weiter erhitzt, vollständig verkohlen. Durch kochenden Alkohol und Benzol wird es nicht verändert. Beim Kochen mit Eisessig zersetzt es sich unter Stickstoffentwicklung.

Tribromdiazoamidobenzol.

Versetzt man zwei Moleküle in Alkohol gelöstes Anilin mit einem Molekül Tribromdiazobenzolnitrat, das man in fester Form in kleinen Portionen zugiebt, so scheidet sich nach und nach ein gelber Körper aus; dabei findet, wenn man gut abkühlt, keine Stickstoffentwicklung statt. Die Mutterlauge giebt auf Zusatz von Wasser eine weitere Portion desselben Körpers; beim Stehenlassen zersetzt sich dieselbe rasch unter fortwährender Stickstoffentwicklung. Der ausgeschiedene Körper wurde mit kaltem Alkohol ausgewaschen, aus heissem Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,5682 Grm. Subst. gaben 0,6817 Grm. CO_2 und 0,0942 Grm. H_2O, entspr. 32,73 % C und 1,85 % H.

II. 0,5205 Grm. Subst. gaben 0,6813 Grm. AgBr, entspr. 55,71 % Br.[1])

[1]) Diese, sowie die nächstfolgenden Brombestimmungen wurden durch Erhitzen der Substanz mit Kalk ausgeführt.

III. 0,5783 Grm. Subst. gaben 45,2 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 9,81 % N.

$C_6H_2Br_3 . N_2 . NHC_6H_5$.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{12}	144	33,18 %	32,73	—	—
H_8	8	1,84 „	1,85	—	—
Br_3	240	55,30 „	—	55,71	—
N_3	42	9,68 „	—	—	9,81

Das Tribromdiazoamidobenzol lässt sich im trocknen Zustande sehr gut aufbewahren. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, Benzol und Aether, und schmilzt bei 104°.

Es krystallisirt aus Alkohol in gelben, glänzenden, schiefen Prismen, die sich nach keiner Richtung symmetrisch spalten lassen, daher dem triklinen System angehören. Beim langen Kochen mit Alkohol wird es unter Stickstoffentwickelung zersetzt, durch Kochen mit Benzol dagegen nicht verändert.

Ich habe auch das Tribromdiazoamidobenzol mit Eisessig erhitzt in der Erwartung, dass es sich dabei nach der Gleichung:

$$C_6H_2Br_3 . N_2 . N{<}\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_2Br_3\\C_6H_5\\H\end{matrix}\rangle N + N_2$$

zerlegen werde, was aber nicht der Fall ist. Wird die Lösung erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört, so scheiden sich beim Erkalten Nadeln aus, von denen man eine weitere Portion durch Versetzen des Filtrats mit Wasser gewinnen kann. Der ausgeschiedene Niederschlag besteht aus Tribromanilin, was durch den Schmelzpunkt und durch zwei Analysen nachgewiesen wurde.

I. 0,4380 Grm. Subst. gaben 0,3476 Grm. CO_2 und 0,0560 Grm. H_2O, entspr. 21,64 % C und 1,42 % H.

II. 0,4515 Grm. Subst. gaben 0,7731 Grm. AgBr, entspr. 72,86 % Br.

$C_6H_2Br_3NH_2$.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_6	72	21,82 %	21,64	—
H_4	4	1,21 „	1,42	—
Br_3	240	72,72 „	—	72,86

Die aus Tribromdiazobenzolnitrat und Paratoluidin leicht zu erhaltende Diazoamidoverbindung — die ich nicht analysirt habe — liefert ebenfalls beim Erwärmen mit Eisessig Tribromanilin.

In den von mir beobachteten Umsetzungen mit Eisessig liegt der erste Fall vor, dass einige Diazoverbindungen demselben Wasserstoff entziehen, denn das Tribromdiazobenzolnitrat und Sulfat liefert, mit Eisessig gekocht, Tribrombenzol, und die Diazoamidoverbindungen von der Formel $C_6H_2Br_3.N_2.NHR'$ setzen sich in Tribromanilin um. Diese merkwürdige Reaction mit Eisessig könnte man vielleicht auf die Wirkung des Wassers zurückführen, welches noch spurenweise im Eisessig enthalten ist oder sich während der Reaction bildet. Diese Annahme findet darin ihre Bestätigung, dass ich unter den complicirten Zersetzungsprodukten der wässerigen Lösung des Tribromdiazobenzolnitrats Tribrombenzol nachweisen konnte. Auch habe ich bei der Anwendung der wässerigen Lösung des Nitrats zur Darstellung der Amidoazoverbindungen immer nur geringe Mengen von Tribrombenzol beobachtet. Diese abnorme Wirkung des Wassers wurde schon von E. Wroblewsky bei einigen substituirten Diazotoluolen beobachtet.[1]) So giebt z. B. das schwefelsaure Metabromparadiazotoluol beim Erhitzen mit Wasser nicht Bromkresol, sondern Bromtoluol:

$$2C_7H_6Br.N_2.HSO_4 + 2H_2O = 2C_7H_6HBr + 2N_2 + O_2 + 2H_2SO_4,$$

während das isomere Metabromorthodiazotoluol mit Wasser Bromkresol giebt.

Um zu ermitteln, welche Zersetzungsprodukte des Eisessigs bei der Reaction auftreten, müsste man quantitative Mengen des chemisch reinen Materials anwenden. Auch dann wäre die Untersuchung des Produktes mit grossen Schwierigkeiten verbunden, da man bei dem Process zu grosse Mengen Eisessig nöthig hat.

Von den zahlreichen möglichen Azoverbindungen, die

[1]) Ann. Chem. Pharm. **168**, 147.

sich durch Einwirkung der aromatischen Amine oder deren Salze auf Diazosalze bilden, habe ich nur einige mit tertiären Aminen untersucht. Mit Diphenylamin konnte keine Azoverbindung erhalten werden.

Dimethylamidoazotribrombenzol

erhält man, wenn man eine abgekühlte alkoholische Lösung von 2 Mol. Dimethylanilin mit 1 Mol. Tribromdiazobenzolnitrat — das in fester Form in kleinen Portionen zugegeben wird — versetzt; dabei scheidet sich die Azoverbindung krystallinisch aus. Das Produkt wird mit siedendem Alkohol behandelt, um das durch secundäre Umsetzung entstandene Tribrombenzol wegzuschaffen, oder man destillirt dieses mit Wasserdämpfen ab. Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

I. 0,3210 Grm. Subst. gaben 0,4261 Grm. CO_2 und 0,0794 Grm. H_2O, entspr. 36,2 % C und 2,75 % H.

II. 0,6216 Grm. Subst. gaben 0,7640 Grm. AgBr, entspr. 52,3% Br.

III. 0,5825 Grm. Subst. gaben 43,4 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 9,34 % N.

$$C_6H_2Br_3N = NC_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{14}	168	36,36 %	36,20	—	—
H_{12}	12	2,60 „	2,75	—	—
Br_3	240	51,95 „	—	52,3	—
N_3	42	9,09 „	—	—	9,34

Das Dimethylamidoazotribrombenzol ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in heissem Alkohol, leicht dagegen in heissem Eisessig, aus dem es, beim Erkalten der Lösung, sich in sehr schönen rothen Blättchen ausscheidet, die bei 161° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Es hat noch basische Eigenschaften und bildet schön krystallisirende Salze. Das Chlorid entsteht beim Behandeln der Base mit rauchender Salzsäure und scheidet sich in goldgelben Blättchen aus, die sich jedoch mit der Zeit dunkelroth färben. Die freie Base wird aus der heissen alkoho-

lischen Lösung des Chlorids wieder durch Ammoniak krystallinisch gefällt.

Methylphenylamidoazotribrombenzol

wird, analog der vorhergehenden Verbindung, aus Methyldiphenylamin und Tribromdiazobenzolnitrat erhalten. Das beigemengte Tribrombenzol wurde durch Destillation mit Wasserdämpfen entfernt, der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2815 Grm. Subst. gaben 0,4464 Grm. CO_2 und 0,0750 Grm. H_2O, entspr. 43,27 % C und 2,96 % H.

II. 0,3205 Grm. Subst. gaben 21,8 Ccm. N (auf 0°, 760 Mm. Bar. red.), entspr. 8,54 % N.

$$C_6H_2Br_3N = NC_6H_4N\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}.$$

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_{19}	228	43,51 %	43,27	—
H_{14}	14	2,68 „	2,96	—
N_3	42	8,01 „	—	8,54

Das Methylphenylamidoazotribrombenzol ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, ziemlich leicht dagegen in heissem Eisessig, aus dem es in grossen rothbraunen Blättchen krystallisirt, die bei 138° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit schmelzen. Es besitzt keine basischen Eigenschaften und löst sich nicht in rauchender Salzsäure.

Dresden, organisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums, December 1882.

Untersuchungen über die Aluminate und basischen Haloïdsalze des Bariums, sowie Notizen über Barythydrat und die Haloïdsalze des Bariums;

von

Dr. **Ernst Beckmann.**

II. Ueber die basischen Haloïdsalze des Bariums.[1])

Die bei einer Darstellung von Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium aus Chloraluminium und Baryt (Bd. **26**, S. 40) erhaltene Mutterlauge schied während des Einkochens nacheinander Krystallisationen ab, welche Barium und Chlor annähernd im gleichen Verhältniss wie die Trichlorbariumverbindung, aber Thonerde in stetig abnehmender Menge enthielten.

109. 1,0514 Grm. der ersten Krystallisation gaben 1,0054 Grm. $BaSO_4$
und 0,0854 „ Al_2O_3.
0,7797 „ „ „ „ gaben 0,6768 „ AgCl.

110. 0,9020 „ „ letzten „ „ 0,8914 „ $BaSO_4$
und 0,0127 „ Al_2O_3.
0,6448 „ „ „ „ gaben 0,5645 „ AgCl.

Die Trichlorbariumverbindung enthält		Gefunden. 109.		110.	
Al	5,57 %	= 2 At.	4,34 %	= 1,54 At.	0,69 % = 0,24 At.
Ba	55,47 „	= 4 „	56,23 „	= 4,00 „	58,11 „ = 4,00 „
Cl	21,56 „	= 6 „	21,47 „	= 5,90 „	21,66 „ = 5,75 „

Nach diesen Ergebnissen war zu vermuthen, dass Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium sich von einem isolirt darstellbaren basischen Chlorbarium der Zusammensetzung $BaO\,3BaCl_2 . aq$ herleite, und dass in analoger Weise die Substanzen $Al_2O_3\,BaO\,BaCl_2 . aq$, $Al_2O_3\,BaO\,BaBr_2 . aq$, $Al_2O_3\,BaO\,BaJ_2 . aq$ als Aluminate der basischen Haloïdsalze $BaOBaCl_2 . aq$ etc. zu betrachten seien.

Diese Beziehungen der halogenhaltigen Bariumaluminate zu den fraglichen Substanzen veranlassten mich zur eingehenden Beschäftigung mit den letzteren.

[1]) Vgl. dies. Journ. [2] **26**, 385 ff. u. 474 ff.

1. Basisches Chlorbarium.

Aus Chlorbarium, Barythydrat und nicht zu viel Wasser in der Wärme dargestellte Lösungen geben beim Erkalten Krystallisationen, welche sich von einem Gemenge der aufgelösten Substanzen durch höheren Barium- wie Chlorgehalt unterscheiden und — nach der Rechnung — als Mischungen eines basischen Chlorbariums der Zusammensetzung $BaO\,BaCl_2 . 5H_2O$ mit Barythydrat bezw. Chlorbarium betrachtet werden können.

111. Aus einer filtrirten Lösung von 73,2 Grm. (3 Mol.) Chlorbarium und 31,5 Grm. (1 Mol.) Barythydrat in wenig heissem Wasser krystallisirten nach theilweisem Erkalten fettglänzende Blätter. Durch Absaugen schnell von der Mutterlauge getrennt, wurden dieselben mit etwas warmem Wasser gewaschen und zwischen oft erneuten Lagen Fliesspapier rasch trocken gepresst.

0,5830 Grm. der gleichmässig gemischten Substanz gaben 0,5950 Grm. $BaSO_4$.

0,3382 Grm. derselben Substanz gaben 0,2035 Grm. $AgCl$.

112. Eine bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung von 24,4 Grm. (1 Mol.) Chlorbarium in der $2^1/_2$fachen Menge Wasser wurde mit 31,5 Grm. (1 Mol.) Barythydrat bis zu dessen Auflösung erwärmt. Beim Erkalten bildete sich eine Krystallisation von blendend weissen Blättchen; aus der davon abgetrennten Mutterlauge krystallisirte nach kurzer Zeit Barythydrat in den bekannten farnartigen Formen.

0,7524 Grm. der ersten Krystallisation gaben 0,6642 Grm. $BaSO_4$.
0,6106 „ „ „ „ „ 0,1895 „ $AgCl$.

113. Bei Verwendung von 146,4 Grm. (6 Mol.) Chlorbarium, seiner $2^1/_2$fachen Menge Wasser und 31,5 Grm. (1 Mol.) Barythydrat begann nach zwölf Stunden die Abscheidung fast chlorfreien Barythydrats.

0,3720 Grm. Substanz gaben 0,2780 Grm. $BaSO_4$.
0,5150 „ „ „ 0,0170 „ $AgCl$.

Gefunden: Ba [43,49] 43,94 %; Cl 0,82 %.

Der Vereinigung von Baryt und Chlorbarium wird durch Wasser mächtig entgegengewirkt. Um den zersetzenden Einfluss des letztern möglichst abzuschwächen, lässt man zweckmässig die im Verhältniss ihrer Molekulargewichte abgewogenen Mengen Chlorbarium und Barythydrat aus einer mit denselben Substanzen bei Zimmertemperatur vollkommen gesättigten wässerigen Lösung krystallisiren.

114. Aus einer Auflösung von 36,6 Grm. (1 Mol.) Chlorbarium und 47,2 Grm. (1 Mol.) Barythydrat in 350 Grm. der gesättigten Salzlösung resultirte binnen zwölf Stunden eine Krystallisation, von welcher

0,5212 Grm. 0,5323 Grm. $BaSO_4$ und
0,4962 „ 0,3033 „ $AgCl$

lieferten.

115. 197 Grm. der beim vorigen Versuch gewonnenen Mutterlauge, 12,2 Grm. (1 Mol.) Chlorbarium und 15,7 Grm. (1 Mol.) Barythydrat lieferten, während 24 Stunden, eine (vielleicht in Folge veränderter Zimmertemperatur) an Chlor weit ärmere Krystallisation.

0,6325 Grm. Substanz gaben 0,6017 Grm. $BaSO_4$.
0,3737 „ „ „ 0,1655 „ $AgCl$.

116. Verwendet: 150 Grm. Salzlösung, 29,52 Grm. (3 Mol.) Chlorbarium und 12,65 Grm. (1 Mol.) Barythydrat; von den abgeschiedenen, sofort nach dem Erkalten isolirten, fettglänzenden Blättchen gaben

0,5404 Grm. 0,5373 Grm. $BaSO_4$ und
0,4591 „ 0,4150 „ $AgCl$.

Berechnung.

				Berechnet.	Gefunden.
111.	95,2	$BaO\,BaCl_2\,.\,5H_2O$	Ba	59,92 %	60,01 %
	4,8	$BaO\,.\,9H_2O$	Cl	14,98 „	14,89 „
112.	48,79	„	Ba	51,91 „	51,91 „
	51,21	„	Cl	7,68 „	7,68 „
114.	96,28	„	Ba	60,11 „	60,05 „
	3,72	„	Cl	15,15 „	15,12 „
115.	70,89	„	Ba	55,73 „	55,94 „
	29,11	„	Cl	11,16 „	10,95 „
116.	50,38	„	Ba	58,47 „	58,46 „
	49,62	$BaCl_2\,.\,2H_2O$	Cl	22,37 „	22,36 „

Die Zusammensetzung des letzterwähnten Präparates (116) passt auf ein Gemisch von 1 Mol. basischem Chlorbarium und 2 Mol. Chlorbarium.

$BaO\,BaCl_2\,.\,5H_2O + 2(BaCl_2\,.\,2H_2O)$ enthalten: Ba 58,36 %; Cl 22,68 %.

Wie im Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium und den S. 126 erwähnten Präparaten, findet sich hier das Verhältniss von $1\,BaO : 3\,BaCl_2$.

Wenn auch das Stattfinden einer chemischen Vereinigung von basischem Chlorbarium und Chlorbarium zu einer Substanz $BaO3BaCl_2\,.\,9H_2O$, also ohne Aenderung des Wassergehaltes, kaum vermuthet werden durfte, so habe

ich doch geprüft, ob das in dem genannten Präparate enthaltene Wasser sich so verhielt, wie bei Voraussetzung eines Gemenges zu erwarten war.

Durch Vergleichung der Gewichtsverluste, welche dieselben Quantitäten von a) Chlorbarium, b) Barythydrat, c) mit Barythydrat verunreinigtem basischem Chlorbarium, d) dem in Rede stehenden Präparat über Schwefelsäure und Aetzkali in gleichen Zeiträumen erfahren, ergiebt sich, dass wirklich nur eine Mischung und nicht eine einheitliche Substanz vorliegt, als deren Aluminat Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium hätte gelten können.

117.

	a) $BaCl_2 . 2H_2O$ 1,0017 Grm. hatten an Wasser verloren:			b) $BaO . 9H_2O$ 0,9977 Grm. hatten an Wasser verloren:		
	Gewicht.	%	Mol.	Gewicht.	%	Mol.
Nach 2 Wochen	0,0815	8,14	1,10	0,3970	39,79	6,97
„ 3 „	0,0865	8,64	1,17	0,3970	39,79	6,97
„ 4 „	0,0890	8,88	1,20	0,3970	39,79	6,97
„ Erhitzen bis fast zum Glühen (Controle).	0,1499	14,96	2,03	0,4527	45,37	7,95

	c) Präparat 114 1,0020 Grm. hatten an Wasser verloren:			d) Präp. 116 0,9985 Grm. hatten an Wasser verloren:		Wasserverl. d. Präp. 116, berechnet unter der Voraussetzg., dass es ein Gemenge ist.
	Gewicht.	%	Mol. aus $BaOBaCl_2 5H_2O$	Gewicht.	%	
Nach 2 Wochen	0,0291	2,90	0,37	0,0548	5,49	4,78
„ 3 „	0,0678	6,77	1,37	0,0730	7,31	7,05
„ 4 „	0,0723	7,22	1,49	0,0760	7,61	7,41
„ Erhitzen bis fast zum Glühen (Controle).	0,1676	16,73	3,91	0,1517	15,19	15,37

Bemerkungen: a) Nach den mitgetheilten Zahlen hält Chlorbarium sein zweites Mol. Wasser nicht so fest gebunden,

als gewöhnlich angenommen wird, und schon bei Zimmertemperatur findet langsames Entweichen desselben in trockene Luft statt.[1])

b) Uebereinstimmend mit früheren Angaben[2]), werden durch trockene Luft, bei Zimmertemperatur, dem Barythydrat 7 Mol. Wasser entzogen.

c) Basisches Chlorbarium hält sein Wasser energischer zurück, als dies eine theilweise entwässerte, gleich zusammengesetzte Mischung von Chlorbarium und Barythydrat thun würde.

Basisches Chlorbarium besteht aus fettglänzenden Blättchen von salzig-ätzendem Geschmack, welche durch Wasser Zersetzung erleiden.

Aus einer heissen Auflösung, 1 = 4, scheidet sich in der Kälte reines Barythydrat ab.

Beim Erhitzen werden die Blättchen, unter Entweichen von Wasser, zunächst matt, undurchsichtig, ohne die Form zu ändern; in der Glühhitze schmilzt die Substanz zur klaren Flüssigkeit, giebt sodann unter Aufschäumen nochmals Wasser ab und wird schliesslich wieder fest.

Bestimmung des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen. — Weil den zur Verwendung kommenden Präparaten stets Barythydrat bezw. Chlorbarium beigemengt ist, muss vorweg bemerkt werden, dass diese Substanzen beim Erhitzen auf 120° im Gasstrom ihr Wasser rasch bis auf 1 Molekül bezw. vollständig verlieren, und dass bei andauernder Glühhitze auch das Barythydrat alles Wasser an trockenes Wasserstoffgas abgiebt.

Wie unter Berücksichtigung des Gesagten der Versuch zeigt, entweichen aus der Verbindung $BaO\,BaCl_2 . 5H_2O$ beim Erhitzen auf 120° genau 4 Mol. Wasser. Das fünfte Mol. Wasser beginnt erst jenseits des Schmelzpunktes der Substanz frei zu werden. Um einige Gramm der letzteren

---

[1]) Guthrie, Liebig's Jahresber. **1878**, S. 57, giebt an, dass es im trockenen Luftstrom erst oberhalb 60° austrete.

[2]) Bloxam, Liebig's Jahresber. **1859**, S. 131.

völlig zu entwässern, ist, wie bei Barythydrat (vgl. S. 139), mehrstündiges Erhitzen zum Rothglühen unter gleichzeitigem Ueberleiten von Wasserstoff erforderlich. Schliesslich hinterbleibt eine steinharte Masse oder, wenn (wie in Präparat **116**) viel Chlorbarium beigemischt ist, ein schwammartig aufgetriebener Rückstand.[1])

I. 1,0005 Grm. des Präparates **114** gaben während zweistündigen Erhitzens auf 120° 0,1682 Grm. H_2O ab; aus dem Rückstand entwichen beim Glühen in Wasserstoff 0,0393 Grm. H_2O.

II. 1,5098 Grm. des Präp. **115** verloren bei 120° 0,3715 Grm. H_2O.

III. 1,0115 „ „ „ **116** „ „ „ 0,1545 „ „; der weitere Gewichtsverlust beim Glühen in Wasserstoff betrug 0,0208 Grm.

	Präparat **114.**		Präparat **115.**	
	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefund.
Lose gebundenes Wasser	17,08 %	16,81 %	24,63 %	24,61 %
Fest „ „	4,05 „	3,93 „	4,49 „	—

	Präparat **116.**	
	Berechnet.	Gefunden.
Lose gebundenes Wasser	15,37 %	15,27 %
Fest „ „	2,01 „	2,06 „

In Uebereinstimmung mit den gewonnenen Resultaten, findet die Zusammensetzung des basischen Chlorbariums den einfachsten Ausdruck in der Formel $Ba\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}\cdot 2H_2O$, wonach die Verbindung als das bekannte wasserhaltige Chlorbarium erscheint, in welchem die Hälfte des Chlors durch Hydroxyl ersetzt ist.[2])

Auf das vom lose gebundenen Wasser befreite basische Chlorbarium wirkt Kohlensäure (wie auf getrocknetes Baryt-

---

[1]) Kommt es bloss darauf an, das fester gebundene Wasser zu bestimmen, so führt man das Erhitzen zweckmässig im Porcellanschiffchen aus, weil alsdann durch chemische Einwirkung des Porcellans auf den Baryt die Wasserabspaltung befördert wird; soll aber der Rückstand zu weiteren Versuchen dienen, so ist die Verwendung eines Schiffchens aus Platin angezeigt, indem auf dieses Metall der Baryt bei Ausschluss von Sauerstoff nicht einwirkt.

[2]) André ist bei seiner Untersuchung über Bariumoxychlorid (Compt. rend. **93,** 58) zu abweichenden Resultaten gelangt. Bezüglich derselben verweise ich auf meine früheren Besprechungen, Ber. Berl. chem. Ges. **14,** 2157.

hydrat, S. 140) bei gewöhnlicher oder mässig erhöhter Temperatur kaum ein; wenn aber bis nahe zum Glühen erhitzt wird, geht die Reaction so rasch vor sich, dass die Substanz gar nicht zum Schmelzen kommt.

118. 0,8370 Grm. des auf 150° erhitzt gewesenen Präparates 114 zeigten nach $^1/_2$stündigem Glühen in trockener Kohlensäure eine Gewichtszunahme von 0,0572 Grm., entsprechend einer Absorption von 96,87 % der zur Sättigung des Baryts erforderlichen Kohlensäure.

Vollständig entwässerte Substanz wird in Folge ihrer compacten Beschaffenheit auch bei Glühhitze durch Kohlensäure nur unvollkommen zersetzt.

2. Basisches Brombarium.

Sättigt man Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit Brombarium wie auch Barythydrat und löst in der erhaltenen Flüssigkeit von den genannten Substanzen noch den Molekulargewichten entsprechende Mengen durch Erwärmen auf, so krystallisirt beim nachfolgenden Erkalten dem basischen Chlorbarium analog zusammengesetztes basisches Brombarium.

Die Zahlen der Analysen passen auf ein Gemenge der Verbindung $BaO\,BaBr_2 . 5H_2O$ mit Barythydrat.

119. Aus 218 Grm. Salzlösung, worin noch 33,3 Grm. (1 Mol.) Brombarium und 31,5 Grm. (1 Mol.) Barythydrat aufgelöst worden waren, schieden sich so viel Krystallblätter ab, dass nur 95 Grm. Mutterlauge abgegossen werden konnten. Ausbeute an Krystallen: 23 Grm.

0,6657 Grm. davon gaben 0,5680 Grm. $BaSO_4$.
0,5120 „ „ „ 0,3273 „ AgBr.

120. Bei Verwendung derselben Menge Salzlösung, aber nur halb so viel Brombarium und Barythydrat wie vorhin, nahmen die zu blumenkohlartigen Drusen vereinigten Blättchen schliesslich das halbe Volumen der Flüssigkeit ein.

0,3780 Grm. Substanz gaben 0,3245 Grm. $BaSO_4$.
0,3008 „ „ „ 0,1935 „ AgBr.

Berechnung.

				Berechnet.	Gefunden.
119.	92,09	$BaO\,BaBr_2 . 5H_2O$	Ba	50,17 %	50,17 %
	7,91	$BaO . 9H_2O$	Br	27,29 „	27,20 „
120.	92,80	„	Ba	50,22 „	50,48 „
	7,20	„	Br	27,50 „	27,37 „

Was bei dem basischen Chlorbarium bezüglich des Aussehens, Geschmackes, Verhaltens gegen Wasser und Hitze gesagt ist, gilt auch für die vorerwähnten Präparate.

Die Bestimmung des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen hat zu ganz analogen Ergebnissen geführt, wie bei der Chlorverbindung, und darf somit die Zusammensetzung des untersuchten basischen Brombariums durch die Formel $Ba\begin{cases}Br\\OH\end{cases}.2H_2O$ ausgedrückt werden.

I. 1,2558 Grm. des Präparates **119** entliessen während zweistündigen Erhitzens auf 120° im Luftstrome 0,1999 Grm. H_2O; der Rückstand erlitt beim Glühen in Wasserstoff einen Gewichtsverlust von 0,0453 Grm.

II. 0,9967 Grm. des Präp. **120** verloren bei 120° 0,1547 Grm. H_2O.

	Präparat **119.**		Präparat **120.**	
	Berechn.	Gefunden.	Berechn.	Gefunden.
Lose gebundenes Wasser	15,90 %	15,92 %	15,66 %	15,52 %
Fest „ „	3,52 „	3,61 „	—	—

Kohlensäure wirkt auf basisches Brombarium ganz ebenso wie auf die entsprechende Chlorverbindung.

Bei Gelegenheit der Darstellung von Thonerdemonobaryt-Monobrombarium wurde (Bd. **26**, S. 490) beobachtet, dass aus wässerigen, überschüssiges Brombarium enthaltenden Barytlösungen durch Zusatz von Alkohol basisches Brombarium zur Abscheidung gelangt.

Ungeachtet der Verwendung heisser Flüssigkeiten und beträchtlicher Mengen Alkohol besitzen die so gewonnenen Präparate einen höheren Wassergehalt als die bisher besprochenen. Die Resultate der Analysen machen sehr wahrscheinlich, dass eine Verbindung der Zusammensetzung: $BaO\,BaBr_2.7H_2O = Ba\begin{cases}Br\\OH\end{cases}.3H_2O$ sich bildet.

121. Eine Lösung von 3 Thln. (1 Mol.) Barythydrat u. 10 Thln. (3,2 Mol.) Brombarium in 30 Thln. Wasser wird auf Zusatz von 30 Thln. Alkohol gefällt. An die Stelle des durch Erwärmen wieder gelösten Niederschlages tritt beim Erkalten eine aus grossen, durchsichtigen Blättern bestehende Krystallisation.

0,5303 Grm. derselben gaben 0,4283 Grm. $BaSO_4$.
0,4465 „ „ „ 0,2722 „ AgBr.

122. Wird die im vorigen Versuch gebrauchte Menge Alkohol auf das 4fache gesteigert, so entsteht schon in der Hitze eine kleinkrystallinische Fällung; dieselbe nimmt beim Erkalten bedeutend zu.

0,5040 Grm. Substanz gaben 0,4005 Grm. $BaSO_4$.
0,5550 „ „ „ 0,3490 „ AgBr.

Berechnung.

				Berechnet.	Gefunden.
121.	93,95	$BaOBaBr_2.7H_2O$	Ba	47,32 %	47,49 %
	6,05	$BaO.9H_2O$	Br	26,10 „	25,94 „
122.	97,93	$BaOBaBr_2.7,54H_2O$	Ba	46,72 „	46,72 „
	2,07	„	Br	26,76 „	26,76 „

Hiernach passt der Barium- und Bromgehalt des Präparates **121** gut auf ein Gemenge von Barythydrat mit der Substanz $BaOBaBr_2.7H_2O$. Präparat **122** erweist sich als etwas wasserreicher, was wohl zum Theil darauf beruhen dürfte, dass dem hier vorliegenden, feinen Pulver noch etwas Wasser mechanisch anhaftete.

3. Basisches Jodbarium.

Aus einer heissen Lösung von 1 Theil Barythydrat und der fünffachen Menge Jodbarium (1 Mol. u. 3,2 Mol.) in nur 5 Theilen Wasser krystallisirt beim Stehen jodfreies Barythydrat.

Dagegen wird basisches Jodbarium erhalten, wenn man äquivalente Mengen Barythydrat und theilweise entwässertes Jodbarium aus einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung der Salze krystallisiren lässt.

Die gewonnenen Präparate sind nach ihrer analytischen Zusammensetzung als Gemenge von Barythydrat mit einer gemäss der Formel $BaOBaJ_2.9H_2O$ zusammengesetzten Substanz zu betrachten.

123. In 95 Grm. Salzlösung wurden durch Erwärmen 8,8 Grm. (1 Mol.) Jodbarium mit 2,81 Mol. H_2O (**144**) und 6,3 Grm. (1 Mol.) Barythydrat gelöst. Nach dem Erkalten konnten 9 Grm. Krystalle gesammelt werden.

0,4293 Grm. Substanz gaben 0,2872 Grm. $BaSO_4$.
0,4820 „ „ „ 0,2835 „ AgJ.

124. Die im vorigen Versuch erhaltenen 80 Grm. Mutterlauge lösten 16,2 Grm. (1 Mol.) des dort verwendeten Jodbariums und 9,5

Grm. (1 Mol.) Barythydrat, selbst bei Siedhitze, erst nach Zusatz von 5 Grm. Wasser auf. Ausbeute an Krystallen: 13 Grm.; Gewicht der verbleibenden Mutterlauge: 73 Grm.

0,4343 Grm. der Krystalle gaben 0,2884 Grm. $BaSO_4$.
0,5327 „ „ „ „ 0,3267 „ AgJ.

125. Um ein von Barythydrat möglichst freies Präparat zu erhalten, wurde bei einem Versuche so viel Jodbarium angewendet, dass ein Theil desselben neben basischem Jodbarium auskrystallisirte. Das Jodbarium war, wegen seiner grossen Zerfliesslichkeit, durch Pressen zwischen feuchtem Filtrirpapier leicht zu beseitigen.

0,2187 Grm. der also gewonnenen Substanz gaben 0,1455 Grm. $BaSO_4$.
0,5597 „ „ „ „ „ „ 0,3623 „ AgJ.

Berechnung.

				Berechnet.	Gefunden.
123.	88,35	$BaO\,BaJ_2 . 9H_2O$	Ba	39,36 %	39,34 %
	11,65	$BaO . 9H_2O$	J	31,79 „	31,79 „
124.	92,11	„	Ba	39,18 „	39,05 „
	7,89	„	J	33,14 „	33,14 „
125.	97,22	„	Ba	38,94 „	39,12 „
	2,78	„	J	34,98 „	34,98 „

Schon das Aussehen des basischen Jodbariums deutet darauf hin, dass seine Zusammensetzung derjenigen der bebezüglichen Chlor- oder Bromverbindung nicht analog ist. Basisches Jodbarium krystallisirt nämlich in kurzen, glasglänzenden, durchscheinenden, gerieften, dicknadelförmigen Prismen mit undeutlich ausgebildeten Enden. Abweichend vom Jodbarium (s. S. 144 ff.), ist es nicht zerfliesslich und bleibt in lufthaltigen Gefässen auch bei Einwirkung des Sonnenlichtes vollkommen weiss (Gelbwerden würde eine Verunreinigung mit Jodbarium anzeigen).

An trockener Luft verwittert basisches Jodbarium sehr rasch. Sein Geschmack ist bitter, salzig, ätzend. Durch Wasser wird es, gleich dem basischen Chlor- und Brombarium, zersetzt.

Nur bei sehr allmählichem Erhitzen bewahrt basisches Jodbarium seine Form; rasch erhitzt, schmilzt es, um alsbald wieder fest zu werden. In der Glühhitze verhält sich der Rückstand wie die vom lose gebundenen Wasser befreite Chlor- bezw. Bromverbindung, vorausgesetzt, dass

keine Luft einwirkt; — Sauerstoff treibt bei höherer Temperatur Jod aus.

Die Bestimmungen des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen haben auch hier ergeben, dass das auf je 2 At. Ba vorhandene Wasser bis auf 1 Molekül bereits bei 120° entweicht, während das letzte Molekül erst durch andauerndes Glühen ausgetrieben wird. Man ist hiernach berechtigt, basisches Jodbarium durch die Formel $Ba\begin{cases}J\\OH\end{cases}\cdot 4H_2O$ zu bezeichnen.

I. 1,0193 Grm. des Präparates **123** entliessen bei 120° während zweistündigen Erhitzens im Luftstrome 0,2283 Grm. H_2O; der Rückstand verlor beim Glühen in reinem Wasserstoff binnen $2^1/_2$ Stunden 0,0305 Grm. H_2O.

II. 0,5102 Grm. des Präparates **124** verloren bei 120° im Wasserstoffstrome 0,1132 Grm. H_2O.

	Präparat **123.**		Präparat **124.**	
	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.
Lose gebundenes Wasser	23,35 %	22,40 %	22,40 %	22,19 %
Fest „ „	2,92 „	2,99 „	—	—

Beim Erhitzen in trockener Kohlensäure verhält sich basisches Jodbarium ebenso wie basisches Chlor- und Brombarium. Nur durch lufthaltige Kohlensäure wird Jod ausgetrieben.

126. Als 0,7785 Grm. des bei 120° entwässerten Präparates **124** in Kohlensäure geglüht wurden, vermehrte sich das Gewicht um 0,0365 Grm., entsprechend einer Aufnahme von 90,12 % der zur Sättigung des Baryts erforderlichen Menge des Gases.

Alkohol, welcher (nach S. 133) aus einer wässerigen Lösung von Baryt und Brombarium basisches Brombarium fällt, kann zur analogen Darstellung von basischem Jodbarium nicht dienen. Wegen geringerer Beständigkeit des basischen Jodbariums wird auch aus relativ viel Jodbarium enthaltenden Barytlösungen — von Jod fast freies — Barythydrat abgeschieden (vgl. dieses S. 142).

127. Vermittelst 3 Grm. (1 Mol.) Barythydrat, 15 Grm. (3,2 Mol.) Jodbarium, 30 Grm. Wasser und 30 Grm. Alkohol wurde eine Abscheidung gewonnen, von welcher 1,1350 Grm. nur 0,0090 Grm. AgJ = 0,43 % J lieferten.

Bemerkungen zur Ableitung der Bariumaluminate aus basischen Haloïdsalzen.

Aus den oben als existirend erwiesenen basischen Haloïdsalzen $Ba\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}\cdot aq$; $Ba\begin{cases}Br\\OH\end{cases}\cdot aq$; $Ba\begin{cases}J\\OH\end{cases}\cdot aq$ lassen sich Thonerdemonobaryt-Monochlor-, -brom-, -jodbarium leicht ableiten, indem man das festgebundene Wasser durch Thonerde im Sinne folgender Gleichung ersetzt denkt:

$$Ba\begin{cases}Cl\\OH\end{cases} + Ba\begin{cases}OH\\Cl\end{cases} + Al_2O_3 + \text{Wasser} = Ba\begin{cases}Cl\\O\\O\\Cl\end{cases}Ba + Al_2O_2 + \text{Wasser.}$$

Dass in den Aluminaten kein so fest gebundenes Wasser vorhanden ist wie in den basischen Haloïdsalzen, hat der Versuch bestätigt.

Wird die Richtigkeit der Formel $Al_2O_2\begin{cases}OBaCl\\OBaCl\end{cases}\cdot 11H_2O$ für Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium zugegeben, so liegt es nahe, die Trichlorbariumverbindung als ein Doppelsalz von 1 Molekül desselben und 2 Molekülen Chlorbarium = $Al_2O_2\begin{cases}OBaCl\\OBaCl\end{cases}\cdot 2BaCl_2\cdot 6H_2O$ zu betrachten.

Eine Umwandlung der wie oben formulirten Monochlorbariumverbindung in Thonerdedibaryt müsste wohl im Sinne nachstehender Gleichung erfolgen:

$$Al_2O_2\begin{cases}OBaCl\\OBaCl\end{cases} + 2Ba\begin{cases}OH\\OH\end{cases} = Al_2O_2\begin{cases}OBaOH\\OBaOH\end{cases} + 2Ba\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}.$$

Die hiernach für Thonerdedibaryt sich ergebende Formel wird indessen, wie auch schon (Bd. 26, S. 418) bemerkt worden ist, durch Versuche nicht gestützt, indem das fester gebundene Wasser des Thonerdedibaryts sich ganz abweichend von dem Wasser des getrockneten Barythydrats, $Ba\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, verhält.

Immerhin erscheint es gerathen, für Bariumaluminate vorerst nur solche Formeln zu gebrauchen, welche nichts weiter als das Resultat der Analyse zur Anschauung bringen.

III. Notizen über Barythydrat und die Haloïdsalze des Bariums.

1. Barythydrat.

Aus heissen wässerigen Barytlösungen von genügender Concentration krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur Barythydrat, welches auf je 1 Mol. BaO nach Filhol $8H_2O$, nach Smith, Bloxam, Mohr $9H_2O$, nach H. Rose, Noad, Rosenstiehl u. Rühlmann, Phillips, Berthelot[1]) und neuerdings André[2]) $10H_2O$ enthalten soll.

Wenn die Ausscheidung langsam stattfindet, so bilden sich durchsichtige, farnartige Blätter, welche, in der Mutterlauge belassen, sich während einiger Wochen in wasserhelle, dicke, kurze, meist mit einander verwachsene Krystalle verwandeln. Ist aber, was oft geschieht, beim Erkalten zunächst eine übersättigte Lösung entstanden, so erfolgt nachher die Krystallisation sehr schnell und liefert glänzende Schüppchen. In allen Fällen jedoch entspricht nach meinen Versuchen die Zusammensetzung der gewonnenen Präparate der Formel $BaO.9H_2O$ oder $Ba(OH)_2.8H_2O$. Die abweichenden früheren Angaben sind, wenn nicht durch analytische Fehler veranlasst, darauf zurückzuführen, dass die untersuchte Substanz entweder etwas verwittert oder nicht vollkommen trocken war.

Ueber Schwefelsäure entlässt Barythydrat, wie auch Bloxam[3]) angiebt, bei Zimmertemperatur 7 Mol. H_2O (s. Versuch 117b). Dagegen trifft die Behauptung von Smith[4]), dass durch Erhitzen auf 100° ebenfalls nur 7 Moleküle und erst bei Glühhitze[5]) ein weiteres, achtes Mol. Wasser ausgetrieben werden, nicht zu. Schon eine Temperatur von 75° genügt, auch das achte Mol. Wasser zu entfernen.

---

[1]) Vgl. Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie Bd. 2, Abtheil. 1, S. 259.

[2]) André, Compt. rend. 93, 58.

[3]) Bloxam, Liebig's Jahresber. 1859, S. 131.

[4]) Smith, Phil. Mag. 9, 87.

[5]) Siehe auch Bloxam, a. a. O.

Das letzte Mol. Wasser entweicht erst bei andauerndem Glühen im Wasserstoffstrom. Wird im Platinschiffchen operirt, so hinterbleibt reiner wasserfreier Baryt als blendend weisse, krystallinische, harte Masse.

128. 0,3475 Grm. der erwähnten dicken, kurzen Krystalle von Barythydrat gaben 0,2560 Grm. $BaSO_4$.

Wasserbestimmungen (vgl. Bd. **26**, S. 421, Bemerkung):

129. I. Verwendet: 1,0035 Grm. farnartige Krystalle.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzg.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprech. Mol. H_2O	% pro Stunde.
Wasserstoff und Platinschiffchen.	75	1 Stde.	0,3565	35,53	6,22	35,53
	75	2 „	0,4158	41,43	7,25	3,00
	75	9 „	0,4450	44,33	7,76	0,32
	75	3 „	0,4585	45,69	8,00	0,45
	75	1 „	0,4588	45,72	8,00	0,03
	Rgl.	2 „	0,5078	50,60	8,86	2,44
	„	3 „	0,5152	51,34	8,98	0,25
	„	3 „	0,5152	51,34	8,98	0,00

129. II. Verwendet: 1,000 Grm. farnartige Krystalle.

Luft.	100	1 Stde.	0,4450	44,50	7,79	44,50
	140	1 „	0,4572	45,72	8,00	

Ein Schmelzen der Substanz wurde durch allmähliche Temperatursteigerung vermieden.[1])

130. Verwendet: 1,0057 Grm. in Schüppchen krystallisirte Substanz.

Luft.	100	6 Stdn.	0,4332	43,07	7,54	7,18
	100	3 „	0,4602	45,76	8,01	

Durch rasches Erhitzen trat Schmelzung ein.[1])

[1]) Erhitzt man Barythydrat zum Schmelzen (der Schmelzpunkt liegt bei 78,5°, steigt aber, wenn die Substanz während des Erhitzens Wasser verliert), so giebt es nachher an darüber geführte trockene Luft bei 100° viel langsamer Wasser ab, als wenn durch allmähliches Erwärmen ein Zusammenschmelzen vermieden wird. Im letzteren Falle schreitet offenbar die Dissociation rascher vor, weil die Substanz weniger compact ist und dem Gase mehr Oberfläche darbietet.

Berechnet. für $Ba(OH)_2 . 8 H_2O$.			Gefunden.			
			128.	129 I.	129 II.	130.
BaO = 153	= 48,57 %		48,37	—	—	—
H_2O = 18	= 5,71 „		—	5,62	—	—
$8 H_2O$ = 144	= 45,72 „		—	45,72	45,72	45,76
315	100,00					

Getrocknetes Barythydrat, $Ba(OH)_2$, giebt sein so fest gebundenes Wasser sehr rasch bei mässigem Erhitzen mit dichromsaurem Kali ab.

131. I. 0,5925 Grm. $Ba(OH)_2$, mit der 10fachen Menge dichromsaurem Kali innig gemengt und bis zum beginnenden Schmelzen desselben erhitzt (vgl. Versuch **19**), lieferten 0,0632 Grm. H_2O.

II. 0,4961 Grm. Substanz, in gleicher Weise behandelt, gaben 0,0534 Grm. H_2O.

Berechnet.			Gefunden.	
			I.	II.
BaO = 153	= 89,48 %		—	—
H_2O = 18	= 10,52 „		10,67 %	10,76 %
171	100,00			

Nicht getrocknetes Barythydrat $Ba(OH)_2 . 8 H_2O$ wird durch dichromsaures Kali schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Austritt von Wasser zersetzt.

Trockene Kohlensäure wirkt bei 120° noch nicht auf getrocknetes Barythydrat ein. Erhitzt man aber bis nahe zum Glühen, so entweicht das Wasser rasch, während die Substanz, ohne zu schmelzen, stark schwindet. Nach einiger Zeit hinterbleibt reiner, kaum alkalisch reagirender kohlensaurer Baryt.

132. 0,4183 Grm. $Ba(OH)_2$ in CO_2
$\frac{1}{2}$ Stunde auf 120° erhitzt: Gewicht constant,
2 Stunden „ 180° „ : Zunahme 0,0015 Grm.,
entspr. der Absorption von 2,37 % der zur Sättigung erforderlichen CO_2.

133. 0,5428 Grm. $Ba(OH)_2$ in CO_2
$\frac{1}{4}$ Stunde nicht ganz zum Glühen erhitzt: Zunahme 0,0812 Grm.,
$\frac{1}{4}$ „ „ „ „ „ „ Gesammtzunahme 0,0822 „,
= 99,61 % der berechneten CO_2.

Auch wasserfreier Baryt nimmt nahe der Glühhitze rasch trockene Kohlensäure auf, indessen ist selbst mehrstündige Behandlung nicht ausreichend, den Process zu Ende zu führen.

134. 2,4740 Grm. BaO (aus $Ba(NO_3)_2$) in CO_2

$^1/_2$ Stunde nahe zum Glühen erhitzt: Zunahme 0,5410 Grm.,
1 „ „ „ „ „ Gesammt- „ 0,5575 „ ,
1 „ zur mässigen Rothgluth erhitzt: „ „ 0,5615 „ .

Im Ganzen sind 79,07 % der berechneten CO_2 absorbirt worden.

Bekanntlich geht Bariumoxyd bei geeignetem Erhitzen an der Luft in Bariumsuperoxyd, BaO_2, über. Nach den vorliegenden Mittheilungen[1]) darf bei Darstellung des letzteren dunkle Rothgluth nicht überschritten werden, wohingegen nach meinen Versuchen die Sauerstoffabsorption bei einer mindestens als Kirschrothgluth zu bezeichnenden Temperatur am raschesten erfolgt.

Auch erscheint es mir fraglich, ob, wie angenommen wird, für die Entstehung von Bariumsuperoxyd die Mitwirkung von Wasser erforderlich ist, indem selbst Bariumoxyd, dessen Gewicht während mehrstündigen Glühens im Wasserstoffstrom constant bleibt, beim Ueberleiten von schwefelsäuretrockener kohlensäurefreier Luft Sauerstoff absorbirt.

135. Der 0,4883 Grm. betragende Glührückstand von der Wasserbestimmung **129** I nahm während $3^1/_2$stündigen Glühens in Luft um 0,0442 Grm. zu, entsprechend einer Verwandlung von 86,52 % des Baryts in Superoxyd. Beim Ueberleiten von Wasserstoff schmolz das Product in Folge der Bildung von Barythydrat.

Durch Glühen von salpetersaurem Baryt gewonnener, hellgrauer wasserfreier Baryt wird durch kurzes Glühen im Wasserstoffstrom unter geringer Gewichtsvermehrung blendend weiss.

Bei nachfolgendem Glühen in Luft färbt sich die Substanz grauweiss, schliesslich grüngelb.

136. 3,3925 Grm. in Wasserstoff entfärbten wasserfreien Baryts lieferten während 20 Minuten unter Aufnahme von 0,1598 Grm. = 4,71 % O

---

[1]) Z. Beisp. Boussignault, Compt. rend. **32**, 261.

eine grauweisse Substanz. Nach im Ganzen zwei Stunden fand keine Gewichtszunahme mehr statt. Das nun grüngelbe Product hatte insgesammt 0,2563 Grm. = 7,55 % O absorbirt, entsprechend einer Verwandlung von 72,18 % der angewendeten Substanz in Superoxyd.

Aus Barythydrat, gemäss den Angaben von Boussignault[1]), glatt Bariumsuperoxyd zu gewinnen, ist mir nicht gelungen. Im Platinschiffchen erhitztes Barythydrat greift beim Ueberleiten von Luft das Metall heftig an und wird binnen Kurzem schwarz. Dabei scheint eine Abspaltung von Wasser kaum rascher vor sich zu gehen, als wenn ein Wasserstoffstrom zur Verwendung kommt.

Schliesslich möge Erwähnung finden, dass fast alle chemischen Lehr- und Handbücher[2]) angeben, Barytwasser werde durch Alkohol nicht gefällt, während schon im Jahre 1799 Guyton[3]) sich in gegentheiligem Sinne geäussert hat.

Eine Mischung gleicher Vol. Alkohol und Wasser vermag bei 15° noch nicht $^1/_2$ pCt. ihres Gewichtes Barythydrat gelöst zu erhalten.

137. In 200 Grm. Alkohol von 50 Volumprocenten wurden 2 Grm. Barythydrat durch Erwärmen gelöst. Nach 24 Stunden gaben 26,7 Grm. der von den gebildeten Krystallen abgegossenen Flüssigkeit 0,0855 Grm. $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalt von 0,43 % Barythydrat.

2. Chlorbarium.

Bereits früher (S. 129 u. 130) ist mitgetheilt worden, dass Chlorbarium ($BaCl_2 . 2H_2O$) über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur mehr als 1 Mol. H_2O abgiebt.

Erhitzt man das Salz im trockenen Luftstrom auf 75°, so entweicht das zweite Mol. Wasser, obwohl viel langsamer als das erste, vollkommen und ziemlich gleichmässig.

---

[1]) Boussignault, a. a. O.
[2]) Z. B. Neues Handwörterb. d. Chem. 1, 962.
[3]) Guyton, Ann. de chimie 31, 261.

138. Wasserbestimmung.

Verwendet: 1,0185 Grm. $BaCl_2 . 2H_2O$.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzung.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprech. Mol. H_2O.	% pro Stunde.
Luft.	75	2 Stdn.	0,0780	7,66	1,04	3,83
	75	6 „	0,1335	13,11	1,78	0,91
	75	2 „	0,1488	14,61	1,98	0,75
	75	2 „	0,1497	14,70	1,99	0,05

Gefunden: H_2O [14,76] 14,70 %.

Sauerstoff und Kohlensäure wirken bei Ausschluss von Feuchtigkeit auf rothglühendes, noch ungeschmolzenes Chlorbarium nicht merklich ein. Selbst wenn trockene lufthaltige Kohlensäure mit schmelzendem Chlorbarium längere Zeit in Berührung bleibt, werden nur geringe Mengen desselben zersetzt.

139. Während mehrerer Stunden im Platintiegel, unter Zuleitung trockener lufthaltiger Kohlensäure, über dem einfachen Bunsen'schen Brenner geglühtes Chlorbarium löste sich in Wasser zu einer neutralen, klaren Flüssigkeit.

Als 3 Grm. Chlorbarium eine Stunde hindurch über dem Gebläse geschmolzen wurden, hinterblieb ein in Wasser etwas trübe löslicher Rückstand, von welchem 1,7932 Grm. 0,0093 Grm. CO_2 gaben, d. h. 2,45 % der zur völligen Zersetzung des Chlorbariums erforderlichen Menge.

3. Brombarium.

Aus wässeriger Lösung krystallisirtes Brombarium ($BaBr_2 . 2H_2O$) stimmt im Aussehen, wie auch die von Rammelsberg[1]) gegebenen Abbildungen sofort erkennen lassen, mit Chlorbarium nicht überein. Bald werden kurze, bald sehr lange Prismen gewonnen, deren zugespitzte Enden scheinbar monoklin ausgebildet sind.

Durch Erhitzen im trockenen Gase auf 75° kann aus dem Salze, abweichend vom Chlorbarium, nur 1 Mol. H_2O ausgetrieben werden. Die Abgabe von weiterem Wasser erfolgt selbst bei 120° nur äusserst langsam.

[1]) S. Pogg. Ann. **122**, 616.

Wasserbestimmungen.

140. Verwendet: 1,0150 Grm. $BaBr_2 . 2H_2O$.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzung.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entsprech. Mol. H_2O.	% pro Stunde.
Luft.	75	2 Stdn.	0,0560	5,52	1,02	2,76
	75	2 „	0,0565	5,57	1,03	0,03
	85	1 „	0,0565	5,57	1,03	0,00
	100	3 „	0,0736	7,25	1,34	0,56
	100	3 „	0,0807	7,95	1,47	0,23
	180	1 „	0,1123	11,06	2,04	3,11

141. Verwendet: 1,0042 Grm. $BaBr_2 . 2H_2O$.

Luft.	120	1 Stde.	0,0582	5,80	1,07	5,80
	120	7 „	0,0927	9,23	1,71	0,49
	120	7 „	0,0977	9,73	1,80	0,07
	150	1 „	0,1054	10,50	1,94	0,77
	150	1 „	0,1089	10,84	2,00	0,34
	190	1 „	0,1089	10,84	2,00	0,00

Gefunden: **140.** H_2O [10,82] 11,06 %.
141. H_2O [10,82] 10,84 „.

Gegen Kohlensäure und Sauerstoff verhält sich Brombarium bei mässiger Rothgluth indifferent, wie Chlorbarium.

4. Jodbarium.

Jodbarium krystallisirt aus wässeriger Lösung in Form dicker, geriefter Prismen, welche, abweichend von denjenigen des Brombariums, an den Enden gerade abgeschnitten sind.

Die Krystalle zerfliessen sehr rasch an feuchter, verwittern aber ebenso leicht an trockener Luft. In reinem Zustande sind sie unzweifelhaft, wie auch Thomsen[1]) annimmt, entsprechend der Formel $BaJ_2 . 7H_2O$ zusammengesetzt.

Schon gelindes Erwärmen bringt die Krystalle zum Schmelzen; die unter Wasserverlust entstehende feste Masse erleidet durch Erhitzen zum mässigen Glühen bei Luftabschluss keine weitere sichtliche Veränderung.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 1343.

Concentrirt man eine Jodbariumlösung auf dem Wasserbade, bis ein Tropfen derselben beim Abkühlen erstarrt, so resultirt ein gegen 6 Mol. Wasser enthaltendes Präparat; weiteres Eindampfen, bis fast zur Trockene, liefert Rückstände mit 3—2 Mol. Wasser.

Bei 125° hält Jodbarium in trockener Atmosphäre, abweichend von Chlor- und Brombarium, sein letztes Mol. Wasser noch vollkommen zurück; erst über 150° beginnt auch dieses auszutreten.

142. 0,6100 Grm. eines gut krystallisirten Präparates gaben 0,2695 Grm. $BaSO_4$.

0,5620 Grm. desselben Präparates gaben 0,5000 Grm. AgJ.

143. 0,4223 Grm. des Erstarrungsproductes einer, bis zum Festwerden beim Erkalten, abgedampften Jodbariumlösung gaben 0,1985 Grm. $BaSO_4$.

0,2940 Grm. derselben Substanz gaben 0,2750 Grm. AgJ.

144. 0,5312 Grm. eines Präparates, welches durch fast völliges Eintrocknen von Jodbariumlösung auf dem Wasserbade erhalten war, gaben 0,2800 Grm. $BaSO_4$.

0,4595 Grm. derselben Substanz gaben 0,4892 Grm. AgJ.

Wasserbestimmungen.

I. Verwendet: 1,0035 Grm. des Präparates **142.**

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzg.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entspr. Mol. H_2O.	% pro Stunde.	Rückstand enthält noch Mol. H_2O.
Wasserstoff.	125	3 Stdn.	0,1695	16,89	4,95	5,63	2,63
	155	2 „	0,2250	22,42	6,57	2,77	1,01
	155	1 „	0,2250	22,42	6,57	0,00	1,01
	175	1½ „	0,2380	23,72	6,95	0,87	0,63
	175	4 „	0,2402	23,94	7,02	0,06	0,56
	195	1 „	0,2595	25,86	7,58	1,92	0,00
	195	1 „	0,2595	25,86	7,58	0,00	

Vorübergehend geschmolzen.[1])

[1]) Durch ein vorübergehendes Schmelzen des Jodbariums wird, wie bei Barythydrat (vgl. Versuche **129 II** u. **130**), die Wasserabgabe erschwert.

II. Verwendet: 1,0290 Grm. des Präparates 144.

Erhitzt in	Temp.	Dauer der Erhitzg.	Gewichtsverlust. Gefunden durch Wägung.	% insgesammt.	Entspr. Mol. H_2O.	% pro Stunde.	Rückstand enthält noch Mol. H_2O.
Wasserstoff.	125	2 Stdn.	0,0755	7,34	1,80	3,67	1,01
	125	2 „	0,0755	7,34	1,80	0,00	1,01
	155	1 „	0,0777	7,55	1,85	0,21	0,96
	155	½ „	0,0790	7,68	1,88	0,06	0,93
	205	½ „	0,1180	11,47	2,81		0,00

Nicht geschmolzen. [1])

	Präparat 142. Berechn. für $BaJ_2.7{,}58H_2O$.	Gefund.	Präparat 143. Berechn. für $BaJ_2.6H_2O$.	Gefund.	Präparat 144. Berechn. für $BaJ_2.2{,}81H_2O$.	Gefund.
Ba	25,97 %	25,98 %	27,46 %	27,64 %	31,02 %	30,99 %
J	48,16 „	48,08 „	50,90 „	50,55 „	57,52 „	57,54 „
H_2O	25,87 „	25,86 „	21,64 „	—	11,46 „	11,47 „

In lufthaltigen Gefässen befindliches Jodbarium wird im Sonnenlicht, abweichend vom basischen Jodbarium, durch Freiwerden von Jod alsbald gelb; im Dunkeln verschwindet aber diese Färbung nach einigen Stunden wieder.

Mit luftfreiem Wasserstoff in eine Glasröhre eingeschlossenes Jodbarium bleibt, auch wenn das Sonnenlicht einwirkt, ganz weiss.

Wird Jodbarium im Luftstrom erhitzt, so beginnt bei etwa 170° Jod zu sublimiren. Dagegen kann man die wasserfreie Verbindung in trockenem luftfreiem Wasserstoff- oder Kohlensäuregas lange Zeit hindurch glühen, ohne dass ihr Gewicht merklich abnimmt.

Die Lösung des reinen Jodbariums reagirt neutral. Unter dem Einfluss des Sonnenlichtes wird dieselbe an der Luft bald gelb und scheidet langsam kohlensauren Baryt ab, im Dunkeln dagegen bleibt sie lange unverändert.

[1]) S. vorige Seite, Anmerkung.

Bemerkungen zu den chlor-, brom- und jodhaltigen Substanzen.

Die Unterschiede, welche zwischen Chlor-, Brom-, Jodbarium bestehen, werden allein durch den specifischen Einfluss der in ihnen vorhandenen verschiedenen Halogene bedingt. Offenbar muss sich aber dieser Einfluss in halogenreicheren Substanzen mehr bemerkbar machen, als in halogenärmeren, und mithin werden Chlor-, Brom-, Jodbarium in ihrem Charakter mehr von einander abweichen müssen, als basisches Chlor-, Brom-, Jodbarium oder gar Thonerdemonobaryt-Monochlor-, -brom-, -jodbarium. Hierdurch wird erklärlich, warum — trotz der Verschiedenheiten der Bariumhaloïdsalze bezüglich des Aussehens und der Neigung, Wasser zu binden — die genannten Aluminate kaum noch von einander verschieden sind.

Rückblick auf die wesentlichen thatsächlichen Ergebnisse der Untersuchung.

Durch Einwirkung von Barythydrat auf überschüssiges Thonerdehydrat bildet sich zunächst nur löslicher Thonerdemonobaryt; erst längeres Erhitzen veranlasst die Entstehung von unlöslichem Bariumaluminat in geringer Menge.

Ebenfalls nur lösliches, je 1 Mol. Al_2O_3 und BaO enthaltendes Aluminat bildet sich, wenn aus Chloraluminiumlösungen und nicht zu viel Barytwasser alkalisch reagirende Mischungen hergestellt werden. Die auftretenden Niederschläge sind Thonerdehydrat.

Barytlösung greift Aluminium auch dann noch an, wenn von demselben auf je 1 Mol. BaO bereits die 1 Mol. Al_2O_3 entsprechende Menge in Lösung gegangen ist, indem zugleich eine Abscheidung von Thonerdehydrat und unter Umständen von etwas unlöslichem Thonerdebaryt erfolgt.

In Bariumaluminat enthaltenden Lösungen, einschliesslich solcher, welche durch Behandeln von Aluminium-Barium mit Wasser entstehen, kann der Barytgehalt annähernd durch Neutralisiren mit Säure ermittelt werden.

Thonerde und Baryt vereinigen sich in verschiedenen Verhältnissen zu wohlcharakterisirten Verbindungen, nämlich dem

Thonerdemonobaryt = $Al_2O_3 BaO . 6 H_2O$,
Thonerdedibaryt = $Al_2O_3 2 BaO . 5 H_2O$,
Thonerdetribaryt = $Al_2O_3 3 BaO . 11 H_2O$.

Unter diesen zeichnet sich Thonerdedibaryt durch Krystallisationsfähigkeit und die Constanz seiner Zusammensetzung besonders aus. Derselbe wird erhalten, wenn man eine wässerige Lösung von Thonerde und nicht allzuviel Baryt einkocht.

Nur ein sehr grosser Ueberschuss von Baryt lässt hierbei die Entstehung von Thonerdetribaryt zu, da letzterer bloss in concentrirter Barytlösung beständig ist. Durch Einkochen in Form krystallinischer Krusten gewonnener Thonerdetribaryt enthält meist weniger als 11 Mol. H_2O.

Thonerdemonobaryt scheidet sich sowohl aus seiner eigenen als auch aus — im Verhältniss zum Thonerdegehalt — barytreicheren Lösungen freiwillig ab, wenn dieselben bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen bleiben. Je nachdem die Verbindung aus barytärmeren oder barytreicheren Lösungen zur Abscheidung gelangt, stellt sie unkrystallinische oder mikroskopisch-krystallinische Niederschläge dar, von welchen die ersteren auf je 1 Mol. Al_2O_3 etwas weniger, die letzteren etwas mehr als 1 Mol. BaO enthalten. Die barytärmeren Präparate sind zugleich die wasserreicheren.

Aus einer Thonerdedibarytlösung, welche in der Kälte einen Niederschlag von Thonerdemonobaryt liefert, krystallisirt beim Erwärmen auf 100° Thonerdedibaryt.

Thonerdemono- und -tribaryt halten ihr Wasser zum Theil nur lose gebunden. Die Menge des fester gebundenen Wassers in den erwähnten drei Aluminaten nimmt mit derjenigen des Baryts zu, indessen erweist das Verhalten der theilweise entwässerten Substanzen gegen schmelzendes dichromsaures Kali, dass das vorzugsweise schwierig auszutreibende Wasser nicht durch Baryt zurückgehalten wird. Im Allgemeinen zeigen Thonerdebarytverbindungen ebenso wenig wie

Thonerdehydrat für grössere Temperaturintervalle constantes Gewicht.

Kohlensäure fällt aus den wässerigen Lösungen der Thonerdebaryte die Gesammtmenge des Baryts und der Thonerde in Form mikroskopischer Kryställchen. Festem Thonerdebaryt addirt sich in der Glühhitze aber nur soviel Kohlensäure, dass höchstens ein Theil des Baryts in Wasser unlöslich wird. Die Glührückstände können als Gemenge von wasserfreiem Thonerdemonobaryt und kohlensaurem Baryt betrachtet werden.

Gegen Sauerstoff verhält sich der mit Thonerde vereinigte Baryt bei allen Temperaturen indifferent.

Die Behandlung der genannten Thonerdebaryte mit Chlorbarium liefert:

Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium $= Al_2O_3BaO\,3\,BaCl_2 . 6\,H_2O$,

sowie:

Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium $= Al_2O_3BaOBaCl_2 . 11\,H_2O$.

Eine bezüglich ihrer Zusammensetzung zwischen diesen Aluminaten stehende Verbindung darzustellen, gelingt nicht.

Man erhält die Trichlorbariumverbindung in krystallinischen Krusten durch Einkochen von Lösungen, worin auf je 1 Mol. Thonerdemonobaryt 3 oder mehr Mol. Chlorbarium vorhanden sind, dagegen als mikroskopische Kryställchen beim Versuche, Thonerdemono- oder -dibarytlösungen mit Chlorbarium zu sättigen.

Eine concentrirte Lösung der Trichlorbariumverbindung zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter Entstehung von Thonerdemonobaryt-Monochlorbarium. Letzteres kann auch aus Lösungen des Thonerdemono- und -dibaryts, durch Behandeln mit etwas weniger Chlorbarium als zur Bildung der Trichlorbariumverbindung erforderlich ist, gewonnen werden. Auf verschiedene Weise dargestellte Präparate der Monochlorbariumverbindung weichen in der Zusammensetzung etwas von einander ab.

Während concentrirte Lösungen vom Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium in der Kälte Monochlorbariumverbindung geben, scheidet sich aus denselben beim Erwärmen die gelöste Substanz unverändert ab.

Die (bariumreichere) Trichlorbariumverbindung enthält mehr fest gebundenes Wasser als die (bariumärmere) Monochlorbariumverbindung.

Kohlensäure fällt aus den Lösungen beider Aluminate den Baryt und die Thonerde, wirkt dagegen auf die festen Substanzen bei Glühhitze kaum ein.

Mit Hülfe von Brom- oder Jodbarium lassen sich der Trichlorbariumverbindung entsprechende Substanzen nicht erhalten.

Dagegen gelingt es, Thonerdemonobaryt-Monobrombarium und -Monojodbarium in derselben Weise wie die Monochlorbariumverbindung darzustellen. Die drei letzterwähnten Aluminate haben analoge Zusammensetzung:

$$Al_2O_3 BaO BaCl_2 . 11 H_2O,$$
$$Al_2O_3 BaO BaBr_2 . 11 H_2O,$$
$$Al_2O_3 BaO BaJ_2 . 11 H_2O,$$

und stimmen in den Eigenschaften wesentlich überein.

Auch chlor-, brom-, jodärmere und salpetersäurehaltige Bariumaluminate sind darstellbar.

Thonerdekali und Kryolith geben bei der Behandlung mit Bariumhaloïdsalz bezw. Barythydrat — oder eventuell mit beiden — ebenfalls die besprochenen Aluminate.

Baryt und Chlor-, Brom-, Jodbarium vermögen zu

basischem Chlorbarium = $BaO BaCl_2 . 5 H_2O$,
basischem Brombarium = $BaO BaBr_2 . 5 H_2O$,
basischem Jodbarium = $BaO BaJ_2 . 9 H_2O$

zusammenzutreten, wenn man sie im berechneten Verhältnisse aus Flüssigkeiten, welche sowohl mit Baryt als auch

den betreffenden Haloïdsalzen gesättigt sind, krystallisiren lässt.

Die bromhaltige Substanz scheidet sich aus alkoholischen Lösungen mit 7 (statt 5) Mol. Wasser ab; basisches Jodbarium wird durch Alkohol zersetzt.[1])

Ein basisches Chlorbarium der Zusammensetzung $BaO\,3\,BaCl_2\,.\,aq$, als dessen Aluminat das Thonerdemonobaryt-Trichlorbarium hätte gelten können, existirt nicht.

Das ganze Verhalten der genannten basischen Salze rechtfertigt die Aufstellung folgender Formeln:

$$Ba\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}.2H_2O;\ Ba\begin{cases}Br\\OH\end{cases}.2H_2O;\ \left(Ba\begin{cases}Br\\OH\end{cases}.3H_2O\right);\ Ba\begin{cases}J\\OH\end{cases}.4H_2O.$$

Wasser zersetzt die basischen Haloïdsalze.

Aus basischem Jodbarium (und ebenso den jodhaltigen Aluminaten) wird bei Gegenwart von Sauerstoff durch das Sonnenlicht kein Jod freigemacht, wohl aber durch höhere Temperatur.

Barythydrat ist entsprechend der Formel

$$Ba(OH)_2\,.\,8\,H_2O$$

zusammengesetzt.

Schon bei 75° können daraus 8 Mol. Wasser entfernt werden. Das letzte, erst während andauernden Glühens im Wasserstoffstrom austretende Mol. Wasser entweicht, wenn die Substanz $Ba(OH)_2$ mit dichromsaurem Kali erhitzt wird schon bei dessen beginnendem Schmelzen fast momentan.

Durch Kohlensäure werden getrocknetes Barythydrat ($Ba(OH)_2$) und wasserfreier Baryt (sowie, dem entsprechend, auch Thonerdedi- und -tribaryt) erst in höherer Temperatur angegriffen.

Bariumsuperoxyd entsteht am raschesten bei Kirschrothgluth, aus wasserfreiem Baryt.

---

[1]) Ueber das Verhalten der basischen Haloïdsalze gegen Alkohol später Weiteres.

Chlorbarium ($BaCl_2 . 2 H_2O$) giebt über Schwefelsäure bereits bei gewöhnlicher Temperatur mehr als 1 Molekül, bei 75° im trockenen Luftstrom alles Wasser ab.

Brombarium ($BaBr_2 . 2 H_2O$) hält bei 75° unter denselben Bedingungen sein zweites Mol. Wasser vollständig zurück; erst bei 100° beginnt auch dieses auszutreten.

Jodbarium ($BaJ_2 . 7 H_2O$) verliert sein letztes Mol. Wasser bei 125° noch nicht.

Gegen Kohlensäure und Wasserstoff verhalten sich die drei Haloïdsalze fast indifferent; Sauerstoff treibt aus dem Jodbarium unter Einwirkung des Sonnenlichtes oder höherer Temperatur Halogen aus.

Die halogenhaltigen Aluminate zeigen ein den bezüglichen Haloïdsalzen entsprechendes Verhalten, jedoch wird jodhaltiges Aluminat (ebenso wie basisches Jodbarium) durch das Sonnenlicht auch bei Gegenwart von Sauerstoff nicht verändert.

Braunschweig, Otto's Laboratorium, 1882.

Zur Kenntniss des Kyanmethins: $C_6H_9N_3$;

von

Ernst von Meyer.

Die folgenden Versuche, bei deren Ausführung mich Herr stud. Kastens wesentlich unterstützt hat, wurden in der Absicht angestellt, die Analogie des Kyanmethins mit dem nach der Entstehungsweise ihm entsprechenden Kyanäthin auch bezüglich des chemischen Verhaltens nachzuweisen.

Das zuerst von Bayer[1]) durch Einwirkung von Cyanmethyl auf Natrium dargestellte Kyanmethin, über dessen chemisches Verhalten fast Nichts bekannt ist, krystallisirt in Formen, welche denen des Kyanäthins sehr ähnlich sind,

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 2, 319.

unterscheidet sich aber von diesem durch seine auffallend grosse Löslichkeit in Wasser. Während 1 Thl. Kyanäthin 1370 Thle. Wasser (von 17°) zur Lösung bedarf, wird 1 Thl. Kyanmethin schon von 0,64 Thln. Wasser (von 18°) aufgenommen. Die Mengen Wasser, welche die gleichen Quantitäten Kyanäthin und Kyanmethin lösen, stehen also zu einander im Verhältniss 2140:1.

Abgesehen von diesem erheblichen Unterschiede sind beide Basen, zumal in chemischer Hinsicht, einander sehr ähnlich. Die Entstehungsweise des Kyanmethins entspricht auf's Genaueste der von Kyanäthin[1]): Das bei der Wechselwirkung von Natrium und Cyanmethyl entweichende Gas ist reines Methan, was durch eine Analyse festgestellt wurde; nicht alles Natrium, sondern nur ein Drittheil desselben verbindet sich mit Cyan zu Cyannatrium. Damit werden die Voraussetzungen Bayer's hinfällig, welcher für den in Rede stehenden Process folgende Gleichung aufgestellt hat:

$$8\,CH_3CN + 2\,Na = 2\,NaCN + \underbrace{C_2H_6}_{\text{Aethan}} + \underbrace{2\,C_6H_9N_3}_{\text{Kyanmethin}}.$$

Die Darstellung des Kyanmethins geschieht analog der des Kyanäthins[2]) durch Behandeln von Natrium (1 Thl.) mit trocknem Cyanmethyl (6 Thln.) unter dem Druck einer circa 10 Cm. hohen Quecksilbersäule. Das nach Verschwinden des Natriums von wenig überschüssigem Cyanmethyl befreite Produkt wird in Wasser gelöst, durch Eindampfen Kyanmethin abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt[3]); von letzterem bedarf 1 Thl. der Base bei 18° 5,25 Thle., also drei bis vier Mal weniger, als das Kyanäthin.

Gleich diesem[4]) vereinigt sich Kyanmethin mit salpetersaurem Silber zu einer Doppelverbindung von der Zusammensetzung: $(C_6H_9N_3)_2 . AgONO_2$; dieselbe fällt beim Vermischen der wässerigen Lösungen beider Componenten als volumi-

---

[1]) Vergl. meine Angaben dies. Journ. [2] **22**, 262.

[2]) Das.

[3]) Die Ausbeute an Kyanmethin beträgt circa 60 pCt. des Cyanmethyls.

[4]) Vergl. dies. Journ. [2] **22**, 265.

nöser, weisser Niederschlag aus; aus heissem Wasser krystallisirt sie in farblosen Rhomboëdern.

Analyse des bei 100° getrockneten Silbersalzes:

0,204 Grm. gaben 0,0703 Grm. AgCl = 0,0529 Grm. Ag = 25,93 pCt.

0,167 Grm. lieferten 33,0 Ccm. N bei 7,5° und 744 Mm. Druck = 0,03901 Grm. N = 23,37 pCt.

Die Verbindung: $(C_6H_9N_3)_2 . AgONO_2$ enthält 25,96 pCt. Ag und 23,55 pCt. N.

Die wässerige Lösung des Kyanmethins (welche stark alkalisch reagirt) wird auch durch andere Metallsalze gefällt, so durch essigsaures Blei, Quecksilber- und Bariumchlorid etc.; die Niederschläge sind amorph und voluminös.

Wie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Kyanäthin Amid desselben gegen Hydroxyl ausgetauscht wird [1]), ebenso verwandelt sich Kyanmethin, wenn es, in Eisessig gelöst, mit obigem Agens behandelt wird, unter stürmischer Entwicklung von Stickstoff in die entsprechende Oxybase, gemäss folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_6H_7N_2(NH_2)}_{\text{Kyanmethin}} + NOOH = H_2O + N_2 + C_6H_7N_2(OH).$$

Kühlt man nach beendeter Reaction die Lösung ab, so scheidet sich das salpetersaure Salz der neuen Base als Krystallbrei ab; nach dem Absaugen aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet dasselbe Büschel langer, glänzender Nadeln, welche sich in Wasser mit saurer Reaction leicht, in kaltem Alkohol schwer lösen. Seine Zusammensetzung: $C_6H_8N_2O . NO_2OH$ ergiebt sich aus folgender Analyse der bei 70° getrockneten Substanz:

0,204 Grm. lieferten 0,2861 Grm. CO_2 = 0,07802 Grm. C = 38,25 pCt. und 0,100 Grm. H_2O = 0,011 Grm. H = 5,35 pCt. H.

0,43 Grm. gaben 81 Ccm. N bei 9° und 739 Mm. Druck = 0,09477 Grm. N = 22,05 pCt.

		Berechnet.	Gefunden.
C_6	72	38,50	38,25
H_9	9	4,85	5,35
N_3	42	22,45	22,05
O_4	64	34,20	—
		100,00	

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 26, 342.

Die aus diesem Salze frei gemachte Base ist in Wasser sehr leicht löslich. Sie wird durch Eindunsten des salpetersauren Salzes mit Sodalösung und Extrahiren des Rückstandes mit Alkohol in weissen, bei 194° schmelzenden Nadeln gewonnen. Von einer näheren Untersuchung derselben wurde Abstand genommen.

Gleich der aus Kyanäthin mittelst salpetriger Säure hervorgehenden „Oxybase" bildet die aus Kyanmethin durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Silber eine Verbindung: $C_6H_7AgN_2O$. Diese wird aus der Lösung des salpetersauren Salzes (s. oben) nach Zusatz von Silbersalpeter und wenig Ammoniak als flockig voluminöser Niederschlag gefällt; aus ihrer Lösung in geringem Ueberschuss von Ammoniak krystallisirt sie nach Verjagen des letzteren in dünnen Blättchen, welche, bei 110° getrocknet, die oben angegebene Zusammensetzung haben:

0,2778 Grm. hinterliessen, geglüht, 0,1303 Grm. Ag = 46,85 pCt. Ag, berechnet 46,75 pCt.

Brom wirkt auf Kyanmethin in saurer Lösung viel leichter und glatter ein, als auf Kyanäthin. Letzteres liefert neben Bromkyanäthin ein bromhaltiges Oel, aus welchem Dimethylbernsteinsäure: $C_2H_2(CH_3)_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ dargestellt wurde.[1]) Die Erwartung, aus Kyanmethin auf gleiche Weise Bernsteinsäure zu gewinnen, ist trotz mannigfacher Versuche nicht erfüllt worden. Das Brom wirkt zunächst lediglich substituirend auf Kyanmethin (in saurer Lösung) ein; mit dem entstehenden bromwasserstoffsauren Bromkyanmethin tritt das überschüssige Brom zu einem Polybromid zusammen, welches als rothgelber Niederschlag ausfällt. Entfernt man das darin lose gebundene Brom mittelst wässeriger schwefliger Säure und dampft die Lösung ein, so scheidet sich bromwasserstoffsaures Bromkyanmethin in schönen, compacten Krystallen aus. Das daraus durch Fällen mit Ammoniak erhaltene, in Wasser schwer lösliche Bromkyan-

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 26, 358 ff.

methin: $C_6H_8BrN_3$ bildet, aus heissem Wasser umkrystallisirt, glänzende Nadeln. Dasselbe ist schon von Bayer[1]) kurz beschrieben worden. Die von ihm angegebene Schmelztemperatur: 141°—142° wurde auch für obiges Präparat beobachtet, die Reinheit des letzteren durch eine Stickstoffbestimmung erhärtet:

0,174 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 29,7 Ccm. N bei 9° und 757 Mm. Druck = 0,03561 Grm. N = 20,5 pCt. Das Bromkyanmethin enthält 20,8 pCt. N.

Eine oxydirende Wirkung des Broms auf Kyanmethin (in saurer, mässig erwärmter Lösung) konnte nicht, wie beim Kyanäthin, beobachtet werden. In höherer Temperatur (110°—130°) bewirkt das überschüssige Brom totale Zersetzung des zuerst gebildeten Bromkyanmethins in Bromwasserstoff, Kohlensäure, Ammoniak und Essigsäure. Demnach scheint nur 1 At. Wasserstoff des Kyanmethins durch Brom substituirt werden zu können.

Das Bromkyanmethin, dessen nähere Untersuchung Herr stud. Keller begonnen hat, verhält sich, allem Anscheine nach, dem Bromkyanäthin ähnlich; so wird dasselbe durch Einwirkung von salpetriger Säure unter Entwicklung von Stickstoff in eine gut krystallisirende „Bromoxybase“: $C_6H_7BrN_2O$ umgewandelt, deren Zusammensetzung sich aus der ihres Silbersalzes: $C_6H_6BrAgN_2O$ ergiebt.

Nach obigen Versuchen sind die beiden Basen, Kyanmethin und Kyanäthin, in ihrem chemichen Verhalten einander ähnlich, was die ausserordentlich grosse Verschiedenheit derselben in Bezug auf ihre Löslichkeit in Wasser nicht mit Bestimmtheit voraussehen liess.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, Januar 1883.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 4, 177.

Ueber Biuretdicyanamid;

von

Faustin Rasiński.

Nach der Beobachtung von Baumann[1]) entsteht beim Schmelzen von kohlensaurem Guanidin mit Harnstoff Dicyandiamidin gemäss der Gleichung:

$$CON_2H_4 + CN_3H_5 = NH_3 + C_2N_4H_6O.$$

Es bot nun ein gewisses Interesse, das Verhalten substituirter Harnstoffe beim Erhitzen mit kohlensaurem Guanidin zu prüfen, namentlich in Hinsicht auf die nahe Beziehung der eventuell entstehenden substituirten Dicyandiamidine zu den Körpern der Harnsäuregruppe. Da aus der Reihe der substituirten Harnstoffe Acetylharnstoff relativ am leichtesten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Harnstoff zu beschaffen ist, so habe ich diesen Körper mit kohlensaurem Guanidin zum Schmelzen erhitzt und gefunden, dass die beiden Substanzen unter reichlicher Ammoniakentwickelung auf einander einwirken. Die Analysen des so erhaltenen Produktes ergaben jedoch, dass es nicht mehr ein Derivat des Acetylharnstoffs, sondern des Biurets war.

Wird ein Gewichtstheil Acetylharnstoff mit $2^1/_2$ Gew.-Thln. kohlensauren Guanidins innig gemengt und sodann erhitzt, so findet schon bei 115° reichliche Ammoniakentwickelung statt, welche bei 140°, wo die Masse zu schmelzen beginnt, noch viel heftiger wird. Wenn bei längerem Erhitzen auf 140°—150° die anfänglich dünnbreiige Masse wieder fest wird, so ist die Reaction wesentlich vollendet. Die erkaltete Schmelze wurde mit viel Wasser ausgekocht und filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet sich theils beim Erkalten, theils beim Concentriren der Lösung auf dem Wasserbade das neue Produkt als ein amorpher weisser Niederschlag aus. Dieser Niederschlag löst sich leicht in fixen Alkalien oder in Mineralsäuren auf. Aus der sauren Lösung fällt Ammoniak, im Ueberschusse zugesetzt, die Substanz in amorphen

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 7, 446 u. 1766.

voluminösen Flocken wieder aus. Der Körper, der nur sehr schwach basische Eigenschaften zeigt, hat in seinem Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Ammelin. Beim Verdampfen seiner salz- oder schwefelsauren Lösung scheidet sich ein krystallinisches Salz ab, das jedoch schon durch Wasser zerlegt wird, und das trotz mehrfachen Umkrystallisirens aus heisser Säure nie unter dem Mikroskop ein homogenes Aussehen hatte. Dagegen gelang es mir, das salpetersaure Salz, das in schönen rhombischen Nadeln krystallisirt, rein darzustellen. Man erhält dieses Salz am zweckmässigsten durch Auflösen der Base in nicht zu verdünnter heisser Salpetersäure, etwa von 1,1 spec. Gew.

Beim Erkalten krystallisirt das Salz aus, jedoch nicht ganz rein, indem den Krystallen noch amorphe Körner beigemengt sind, die erst nach 5—6maligem Umkrystallisiren verschwinden. Das Salz krystallisirt wasserfrei, und seine Elementaranalysen ergaben folgende Zahlen:

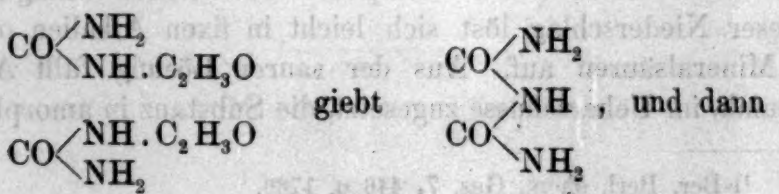
1) 0,2418 Grm. Subst. gaben 0,1710 Grm. CO_2 und 0,0872 Grm. H_2O, oder C = 19,29 %, H = 4,00 %.

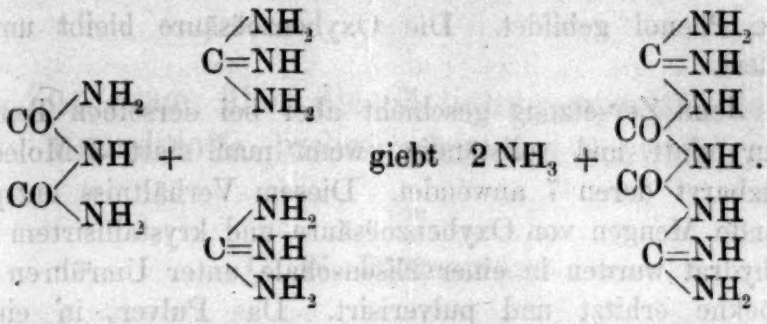
2) 0,2774 Grm. Subst. gaben 0,1914 Grm. CO_2 und 0,0976 Grm. H_2O, oder C = 18,89 %, H = 3,93 %.

3) 0,1802 Grm. Subst. gaben 74,5 Ccm. N bei 15° Temp. und 704 Mm. Bar., oder N = 44,77 %.

	Berechnet für $C_4N_7H_9O_2 . NO_3H$.	Gefunden. 1.	2.
C	= 19,20 %	19,29	18,89
H	= 4,00 „	4,00	3,93
N	= 44,80 „	44,77	

Die Reaction beim Erhitzen von Acetylharnstoff mit Guanidincarbonat verläuft jedenfalls in der Weise, dass zunächst aus 2 Mol. Acetylharnstoff unter Austritt der Acetyle sich Biuret bildet, welches dann mit 2 Mol. Guanidin die neue Base giebt.





Aehnlich wie bei der Bildung des Glycocyamins durch Erhitzen von Glycocoll mit kohlensaurem Guanidin geht auch hier das Guanidin unter Abspaltung von Ammoniak in Cyanamid über, weshalb ich auch die neue Base mit dem Namen Biuretdicyanamid bezeichne. Es gelang mir nicht, Metallverbindungen der Base zu erhalten. Die salpetersaure Lösung, mit Silbersalpeter versetzt, bleibt klar. Durch Zusatz von ammoniakalischem Silber zur salpetersauren Lösung wird nur die freie Base gefällt. Mit Natronlauge und Kupfersulfat giebt sie weder einen Niederschlag, noch die für Biuret charakteristische rothe Färbung.

Bern, Laboratorium des Prof. Nencki,
im Januar 1883.

Verhalten von Oxybenzoësäure gegen Aetzbaryt;

von

A. Klepl.

Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure zersetzen sich schon beim Erhitzen über 220° leicht in Phenol und Kohlensäure, während Oxybenzoësäure bei 300° sich schwärzt, ohne dass Phenol gebildet wird, und auch bei noch stärkerem Erhitzen nur spurenweise Phenol liefert. Sogar wenn man ein inniges Gemenge von 2 Molecülen Oxybenzoësäure mit 3 Molekülen Aetzbaryt, welche zur vollständigen Zersetzung der Säure ausreichend wären, auf etwa 350° erhitzt, wird

kein Phenol gebildet. Die Oxybenzoësäure bleibt unverändert.

Jene Zersetznng geschieht aber bei derselben Temperatur glatt und vollständig, wenn man statt 3 Molecüle Aetzbaryt deren 7 anwendet. Diesem Verhältniss entsprechende Mengen von Oxybenzoësäure und krystallisirtem Barythydrat wurden in einer Eisenschale unter Umrühren zur Trockne erhitzt und pulverisirt. Das Pulver, in einem Kölbchen mittels Metallbades auf 350° erhitzt, blähte sich stark auf, indem der überschüssig zugesetzte Aetzbaryt das bei der Reaction frei werdende Wasser band. Die so erhaltene schaumige, weisse Masse wurde mit Salzsäure zersetzt und mit Wasserdämpfen destillirt. Im Destillat befand sich fast die berechnete Menge Phenol, welches chemisch rein war, das bekannte Verhalten gegen Bromwasser und Eisenchloridlösung zeigte und bei 42° schmolz.

Zur Frage über die Sättigungscapacität der Grundstoffe, insbesondere des Schwefels;

von

C. W. Blomstrand.

In meiner vor längerer Zeit (1868) in deutscher Sprache publicirten Arbeit „Chemie der Jetztzeit“ hatte ich mir zur besonderen Aufgabe gemacht, den, wie es mir scheinen musste, nur zu oft übersehenen nahen Zusammenhang zwischen dem chemischen Lehrgebäude von Berzelius und der sog. modernen Chemie unserer Tage nachzuweisen, indem ich nicht umhin konnte, fast überall die leitenden Grundgedanken der Atomtheorie von Berzelius in den Lehren der neueren Wissenschaft, nur, wie es von selbst folgen musste, durch die Macht der Thatsachen immer weiter entwickelt, wiederzufinden. Wo man es von vielen Seiten ganz anders gefunden hatte, musste ich fast ohne Ausnahme die Ursache darin suchen, dass man die neu gefundenen Thatsachen öfters gar zu einseitig und deshalb auch mehr oder weniger fehlerhaft beurtheilt hatte. Das Neue wäre ja nicht neu genug gewesen, wenn man es nicht als den älteren Ansichten schroff entgegengesetzt aufgefasst hätte.

Sogar in Bezug auf die besonders wichtige Frage über die Sättigungscapacität der Grundstoffe brauchte ich keineswegs meinen einmal eingenommenen Standpunkt zu verlassen. Auch in diesem so ungemein bedeutungsvollen chemischen Begriffe, mit dessen Aufstellung die neuere Chemie eigentlich erst ihren Höhepunkt erreichte, konnte ich nicht etwas anderes sehen, als eine ganz natürliche höhere Entwickelungsphase der schon längst gegebenen, nur noch nicht zum vollen Bewusstsein gelangten älteren Ansichten.

Während der vielen Jahre, die seitdem verflossen sind, habe ich diese wichtige Frage nicht aus den Augen verloren, in Allem aber, was während dieser Zeit vorgekommen ist, keinen Anlass gefunden, an der Berechtigung der Auffassung

derselben zu zweifeln, zu welcher ich in einfacher Consequenz aus der alten Theorie von Berzelius gelangt war.

Ich erlaube mir, als einleitende Bemerkungen zu den im Folgenden mitzutheilenden experimentellen Daten die Hauptzüge dieser, früher von mir dargelegten Auffassung des Sättigungsbegriffes kurz anzugeben.

Bekanntlich theilen sich die Chemiker in Bezug auf den Verbindungswerth oder die sog. Atomigkeit der Grundstoffe in zwei Lager.

Gewöhnlich wird der Unterschied so ausgedrückt, dass einerseits die Atomigkeit als in jedem Falle constant und ein für allemal gegeben, andererseits als in vielen Fällen wechselnd oder veränderlich angenommen wird.

Es wird in Zusammenhang hiermit öfter hervorgehoben (wie, um ein Beispiel anzuführen, von J. Janovsky[1]), dass „der Streit um constante und variable Valenz als leerer Wortstreit aufgefasst werden kann, weil es sich nur um diejenige Grösse handelt, welche das Maximum der Sättigung bezeichnet.“ Aber wäre nur davon die Rede, handelte es sich wirklich nur um die Entscheidung, ob sich z. B. das Kohlenoxyd als ungesättigte Verbindung der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs oder überhaupt der niedere Verbindungswerth dem allgemein angenommenen höheren unterordnen lässt, so gäbe es allerdings gar keinen Anlass zu verschiedenen Meinungen. So leicht ist doch gewiss die Frage nicht abgemacht. Der Unterschied liegt ja eben in dem Läugnen oder Nicht-Läugnen der höheren und höchsten Verbindungswerthe (vgl. z. B. cit. Verf. Ber. 8, S. 1638 über das Arsen als höchstens dreiwerthig). Meint man andererseits, wie natürlich auch der genannte Verfasser — und dies ist jedenfalls auf dieser Seite immer die Hauptsache —, dass nur die Lehre von constanter Valenz einen wirklich wissenschaftlichen Werth habe, als die einzige mathematisch deducirbare und die einzige, welche, wie es heisst (a. a. O. S. 698), „Folgerungen über die Natur der Elemente a priori zu ziehen erlaubt,“ so möchte allerdings wenig Gewicht darauf zu legen sein, weil es, wenig-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 9, 696.

stens meiner Ansicht nach, nicht die höchste Aufgabe der Wissenschaft sein kann, die wissenschaftlichen Begriffe aus freier Hand so zu „construiren" (a. a. O. S. 697), dass sie sich aus gewissen beliebig angenommenen Prämissen mit mathematischer Schärfe deduciren lassen. Hier wie überall im Bereiche der Natur können wir mit unseren Theorien nicht weiter kommen, als zum möglichst genauen Ausdrucke für das durch die Erfahrung, öfters nur nach langer Mühe, nachgewiesene Gesetzmässige in den scheinbar zufälligen Erscheinungen. Kommt es zuweilen vor, wie z. B. bezüglich der Chemie bei der Moleculartheorie Avogadro's, dass wir von einem thatsächlich gegebenen, in wenigen Worten auszudrückenden, einfachen Gesetze reden können, so sind allerdings die durch eine solche zum Gesetze erhobene Theorie für die Wissenschaft gewonnenen Vortheile nur um so grösser und augenfälliger, die Anwendung auf einzelne Fälle nur um so einfacher und sicherer. Bleibt uns aber nichts anderes übrig, als bei Gesetzmässigkeiten stehen zu bleiben, die sich in verschiedenen Gebieten der Wissenschaft, wie es mit dem chemischen Valenzbegriffe der Fall ist, in etwas verschiedener Weise gestalten, so müssen wir uns damit begnügen und nicht unserer Theorie zu Gunsten das Naturgesetz beliebig umformen. Die Natur kann auch dadurch ihre Zwecke erreichen, dass sie ihre Gesetze je nach den Umständen zwischen genau bestimmten Grenzen in verschiedener Weise variiren lässt. Unsere Theorien müssen ihr letztes Ziel im Finden der Wahrheit suchen. Hübsche Gedankenspiele und schön aufgebaute Hypothesen können, als zur wissenschaftlichen Thätigkeit anregend, von grosser Bedeutung sein. Dass sie uns wunderhübsch vorkommen müssen, ist doch kein hinreichender Beweis für ihre Wahrheit. Die Naturgeschichte der lebenden Wesen giebt uns hiervon Beispiele genug.

Es sind doch jedenfalls nicht alle die entschiedenen Verehrer der constanten Atomigkeit, welche dieselbe wie der im Vorigen zufällig erwähnte Verfasser, von vorn herein mit dem absolut höchsten Verbindungswerthe identificiren. So heisst es ja bei Kekulé selbst, welcher „den Begriff der (constanten) Atomigkeit in die Chemie eingeführt hat"

(z. B. Zeitschr. f. Chem. 7, S. 689): „Eine zweite Verwirrung rührt von der Definition her, welche man von der Atomigkeit geben wollte. Statt unter den verschiedenen möglichen Werthen den zu wählen, der am besten, d. h. am einfachsten und vollständigsten alle Verbindungen erläutert, glaubte man die Atomicität als das grösste Aequivalent oder das Maximum des Sättigungsvermögens definiren zu können. Daraus entsprang dann die Nothwendigkeit, die Elemente, welche ich als dreiatomig angenommen hatte, als fünfatomig zu betrachten."

Unter solchen Umständen und weil also die apriorische Forderung einer constanten Atomigkeit — mag sie übrigens die allein wissenschaftliche sein sollen oder nicht — gar keine Entscheidung der Frage in den einzelnen Fällen herbeiführt, bleibt uns nur übrig, der thatsächlich gegebenen Entwickelung, wie es mir scheint, viel besser entsprechend, den Unterschied in der Auffassung des Valenzbegriffes in folgender Weise auszudrücken:

Es wird bezüglich der Valenz der Atome einerseits nur nach dem Wasserstoff, andererseits auch nach dem Sauerstoff gezählt.[1])

Es wäre demnach nur eine neue Seite des alten Streites, ob der Wasserstoff oder der Sauerstoff beim Aufstellen unserer chemischen Lehrsätze massgebend sein sollen.

Welche ungemein wichtige Rolle das Wasser mit seinen beiden Bestandtheilen im ganzen Gebiete der Chemie gespielt hat, wie nicht weniger im Bereiche der Natur selbst, ist einem jeden hinreichend bekannt. Mit der wissenschaftlichen Geschichte des Wassers ist auch die Geschichte der

---

[1]) Durch den von selbst gegebenen Umstand, dass man in solchen Fällen, wo es keine Wasserstoffverbindungen giebt, zu den Verbindungen mit Chlor u. s. w. seine Zuflucht nehmen muss, wird die Richtigkeit dieses Ausspruchs äusserst wenig beeinträchtigt. Finden sich Wasserstoffverbindungen, so sollen ja auch die Chlorverbindungen, die darauf nicht passen, z. B. JCl_3, PCl_5, nichts zu sagen haben. Die grosse Bedeutung der Alkoholradicale braucht hier nicht besonders erwähnt zu werden.

Wissenschaft selbst in ihren Hauptzügen gegeben. Erst mit der spät gemachten Entdeckung, dass und wie das Wasser zusammengesetzt ist, konnte von einer Chemie in streng wissenschaftlichem Sinne des Wortes die Rede sein. Mit den verschiedenen Formeln des Wassers, HO, $\ddot{H}O$, H_2O, sind die hauptsächlichen Perioden der Chemie nach Lavoisier kurz und bündig angedeutet. Mit der letztgenannten, als Molekülformel genauer fixirten Wasserformel stehen oder fallen unsere jetzigen Molekülformeln sämmtlicher Körper. Beim Studium der Eigenschaften der Elementaratome andere Grundstoffe als die Wasserbestandtheile für maassgebend zu rechnen, ist Niemand eingefallen. Statt aber dabei jedem derselben sein gehöriges Recht zur Seite des anderen anzuerkennen, hat man, wie uns die geschichtliche Erfahrung lehrt, in eigenthümlicher Weise dem einen derselben auf Kosten des anderen einen augenscheinlich allzu entschiedenen Vorzug gegeben.

So lange es sich nur um die Einheit der Atomgewichte handelte, war es natürlich an und für sich ganz gleichgültig, welches von beiden Elementen dazu gewählt wurde. Dass in dieser Hinsicht der Sauerstoff jetzt schon vor langer Zeit dem Wasserstoff hat den Platz räumen müssen, findet in reinen Bequemlichkeiten seinen Grund, wenn es auch, ganz beiläufig gesagt, immer noch unentschieden bleibt, ob nicht doch zuletzt sogar der Sauerstoff noch eher als der Wasserstoff als quantitative Einheit für eine Mehrzahl anderer Grundstoffe betrachtet werden kann. Ganz anders bei Fragen, betreffend die Aequivalenz der Atome, weil es sich hier nicht um den blossen Ausdruck gewisser relativer Zahlengrössen handelt, sondern auch und vor Allem um die Art der Bindung der Atome in einer ganzen Reihe von chemischen Complexen.

Berzelius überschätzte die Bedeutung des Sauerstoffs als Maass der Aequivalenz und liess sich dadurch zu dem bekannten Missgriffe verleiten, dass er glaubte, der Wasserstoff trete nur als Doppelatom auf, und demnach dem Wasser die Formel $\ddot{H}O$ ertheilte, um somit sämmtlichen bei den Aequivalentgewichtsbestimmungen entscheidenden Monoxyden den nämlichen Ausdruck zu geben. Als Gerhardt diesen

Missgriff nachwies und die Wasserformel zu H_2O mit frei wirkenden Atomen aufschloss, meinte er, gerade umgekehrt, mit dem Wasserstoff als Ausgangspunkt sämmtlichen Monooxyden die gemeinschaftliche Formel R_2O geben zu können. Dieser hinsichtlich der Grösse der Atomgewichte weit bedenklichere Fehler wurde bald verbessert. Aber wenigstens in Bezug auf den jetzigen Valenzbegriff, wovon zur Zeit von Berzelius jedenfalls nicht mit deutlichen Worten die Rede war und noch nicht sein konnte, will man an dem entschiedenen Vorrang, den man jetzt dem Wasserstoff zuerkannt hatte, nicht eine Haarbreite nachgeben. Der Sauerstoff wird im fraglichen Falle ein für allemal als bedeutungslos erklärt, und für alle diejenigen Sauerstoffverbindungen, welche sich nicht ohne Weiteres den aus den Wasserstoffverbindungen hergeleiteten Formen anpassen lassen, wird derselbe Ausweg benutzt, welchen Berzelius zur Erklärung der Wasserstoffverbindungen in Anspruch nehmen musste. Statt Berzelius' combinirter und als Ganzes wirksamer Wasserstoffatome sollen nun combinirte und als gemeinschaftliches Ganzes wirkende Sauerstoffatome angewandt werden. Wohl konnte man hier sagen: wir wissen, dass der Sauerstoff sich selbst binden kann. Dass er im vorliegenden Falle auch sich selbst binden muss, war alleiniges Werk der Theorie. Eine Prüfung der angenommenen Structurformeln auf ihre Richtigkeit wurde in diesem besonderen Falle gar nicht in Frage gestellt. Es gab keinen Raum für Zweifel. Es durfte nur so und nicht anders sein.

Wenn wir dagegen unsere wissenschaftliche Ehre nicht dadurch beleidigt finden, dass wir, die Continuität der Entwickelung zugebend, den nahen Zusammenhang mit den Lehrsätzen unserer Vorgänger nicht ausser Acht lassen, ohne dass wir in irgend einer Weise uns deshalb verhindert finden, das darin fehlerhaft Befundene zu corrigiren, so folgt von selbst, dass die von mir und Anderen vertheidigte Ansicht über die Valenz der Elementaratome ganz einfach die Forderung stellt, dass man eben so wenig dem Wasserstoffe, wie dem Sauerstoffe ausschliessliches Urtheilsrecht bezüglich dieser Valenz zuerkennen darf. Das Unberechtigte des einen

Extremes kann nicht der Berechtigung des entgegengesetzten zum Beweis dienen, oder die nahe liegende Folgerung ausschliessen, dass auch hier „die Wahrheit in der Mitte“ liegen muss. Weil allerdings die Wasserstoffverbindungen in den beziehungsweise seltenen Fällen, wo sie dem Experimente zugänglich sind, ein vorzüglich einfaches und sicheres Maass für die Sättigung abgeben, kann keineswegs daraus folgen, dass nicht ebensowohl die Sauerstoffatome, die in den fast nie fehlenden Verbindungen mit diesem vor anderen wichtigen Grundstoffe vorkommen, ihrer Zahl nach von dem Sättigungswerthe des betreffenden Elementes unmittelbar abhängen, mag auch allerdings die endliche Beurtheilung, dass dem so ist, aus leicht einzusehenden Gründen hier eine noch sorgfältigere Prüfung und einen noch weiter gehenden Vergleich mit der Erfahrung von anderen Seiten in Anspruch nehmen.

Bei solcher Auffassung kann augenscheinlich aus dem neu gewonnenen Sättigungsbegriffe, streng genommen, nichts anderes werden, als eine weiter ausgedehnte Anwendung des alten Erfahrungssatzes, dass die basischen Oxyde ein unfehlbares Maass abgeben für die Zusammensetzung verschiedener, mehr oder minder bestimmt salzartigen Verbindungen, die sich durch einfache Reactionen daraus ableiten lassen, oder dass z. B. die Oxydformeln: Ag_2O, MgO, FeO, Fe_2O_3, SnO_2 die Formeln der Chloride, Bromide, Sulfide u. s. w., wie $AgCl$, $MgCl_2$, $FeBr_2$, Fe_2Br_6, SnJ_4, unwillkürlich mit sich bringen.

Dass sich hierin ein bestimmtes Gesetz ausspricht, liegt offen zu Tage. Man nahm es aber, immer noch mit anderen Problemen hinreichend beschäftigt, als ein an sich gegebenes experimentelles Factum, worüber nicht weiter zu grübeln war. Der Sättigungsbegriff wurde nicht von dem unmittelbaren Bereich der Säuren und Basen auf die Elemente selbst ausgedehnt und kein Anlass gefunden, nach der Ursache der Regelmässigkeit in einer besonderen Eigenschaft der Elementaratome zu suchen und einen besonderen Namen dafür zu construiren.

Es wurde dies zuerst unumgänglich, als vor Allem durch

die Untersuchungen Kolbe's und Frankland's ausser jedem Zweifel gestellt wurde, dass sich dieselbe Regelmässigkeit auch auf die als Säuren wirkenden sauerstoffreicheren Oxyde ausdehnen lässt. Durch den bestimmten Nachweis, dass die Schwefelsäure, Arsensäure u. s. w., vor Allem aber die Kohlensäure, als Ausgangspunkte für zahlreiche, daraus hergeleitete Körper gezählt werden können, indem zunächst organische Alkoholradicale Schritt für Schritt Sauerstoff vertreten, wurde endlich die volle Aussicht geöffnet auf die tief durchgreifende Bedeutung des neuen Sättigungsbegriffes.

Zu ziemlich gleicher Zeit, wenn auch allerdings der Hauptsache nach später, culminirte nun ihrerseits die Wasserstofftypentheorie in der Annahme, dass, wie es mit Recht hiess, die Idee der Typen in der Atomigkeit der Grundstoffe zu suchen sei. Was hierbei im Voraus durch Wurtz, Hofmann, Williamson u. m. für die Wissenschaft geleistet war, brauche ich hier nicht zu erwähnen.

Ich wollte nur daran erinnern, wie man so auf ganz verschiedenen Wegen, einerseits, so zu sagen, im Sauerstoffe, andererseits im Wasserstoffe den im Dunkeln leitenden Ariadnefaden findend, ganz dasselbe Ziel erreichte. Sogar in den kleinsten Einzelnheiten, insofern übrigens ein Vergleich möglich wird, sind dieselben Resultate gewonnen. Die Sauerstofftypen, wo sie nicht zuweilen gänzlich fehlen, entsprechen genau den Wasserstofftypen, um nicht zu nennen, dass es keinem Chemiker, welcher nach dem Sauerstoffe gezählt hat, jemals eingefallen ist, die Bedeutung der viel selteneren Wasserstofftypen zu bezweifeln.

Man könnte allerdings hierin einen geschichtlichen Beweis finden für die Berechtigung des Sauerstoffs, fernerhin, wie schon vor vielen Jahrzehnten, als maassgebend für Valenzfragen betrachtet zu werden.

Mittlerweile hatte hiermit die Typentheorie ihre Arbeit geleistet, ebensowohl wie die alte dualistische Formelsprache die ihrige. Man könnte glauben, dass im Lichte der durch den neuen Valenzbegriff, so wie sonst in vielerlei Hinsicht, so ungemein entwickelten Atomlehre die bisherigen Streitigkeiten zwischen den beiden chemischen Schulen sich gleich

zerstreuen sollten. Man stellte dann seitens der Typentheorie die Forderung auf, dass bei gegebener Constanz des Sättigungswerthes die Sauerstoffverbindungen an sich keinen Werth haben dürfen als Messer der Valenz — und die Scheidewand zwischen beiden Richtungen war wiederum da. Man kann also noch, wie früher, obgleich in etwas verändertem Sinne, von Anhängern und Gegnern der alten Typentheorie reden.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen will ich nun zur etwas näheren Beleuchtung meiner Auffassung einige Beispiele anführen.

Beim Kohlenstoff trifft das bei mehrwerthigen Elementen sehr ungewöhnliche ein, dass die höchsten Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen einander entsprechen. Die Formeln

$$CH_4 \text{ und } CO_2$$

weisen beide in ganz gleicher Weise auf die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs hin. Kolbe konnte die Kohlenstoffverbindungen aus der Kohlensäure ableiten oder Kekulé den leichten Kohlenwasserstoff als vierten Typus aufstellen. Das Resultat wurde in beiden Fällen ganz dasselbe, oder dieses allgemeine Sättigungsgesetz des Kohlenstoffs, auf dessen festem Grund die neuere organische Chemie ihr stattliches Gebäude aufgeführt hat. Das Kohlenoxyd wird beiderseits in wesentlich derselben Weise eine ungesättigte Verbindung von untergeordneter Bedeutung. Die Möglichkeit eines zweiwerthigen Kohlenstoffs ist allerdings damit unwiderleglich bewiesen. Man kann aber der Erfahrung gemäss darin sehr gern nur eine Ausnahme von einem Gesetze sehen und nicht nothwendig ein Gesetz an und für sich von allgemeinerer Bedeutung. Der Kohlenstoff bietet also auch darin einen besonderen Vortheil, dass der niedere Verbindungswerth fast ganz vernachlässigt werden kann.

Träte wirklich die Gesetzmässigkeit überall so scharf ausgeprägt hervor, wie sie sich beim Kohlenstoff gezeigt hat, so wäre allerdings die Frage über die Valenz überhaupt mehr als leicht abgemacht. Da andererseits wenige Elemente nach

ihrer allgemeinen Bedeutung mit dem Kohlenstoff verglichen werden können, so kann es allerdings kaum Wunder nehmen, wenn insbesondere diejenigen Chemiker, welche sich vorzugsweise für das so ungeheuer reiche organische Gebiet interessirt haben, sich auch sehr leicht veranlasst finden, in Fragen über den Verbindungswerth die von der Kohlenstoff-Chemie gewonnene Erfahrung auch auf andere Elemente auszudehnen. Die Theorie macht sich so zu sagen selbst. Und eine schönere oder unter gewissen Bedingungen leichter zu handhabende Theorie über die Sättigung, als die sich in dieser Weise ergebende, kann allerdings nicht ausgedacht werden.

Ganz anders aber bei den von dem Kohlenstoff sich mehr und mehr entfernenden Elementen, Stickstoff, Schwefel und Chlor mit den Verbindungen:

H_3N; N_2O_3, N_2O_5,
H_2S; SO_2, SO_3,
HCl; Cl_2O, Cl_2O_3, Cl_2O_5, Cl_2O_7.

Ich führe hierbei nur diejenigen Sauerstoffverbindungen an, welche als entschiedene Säuren mit Radicalen bestimmter Sättigungscapacität wirken. Die niederen Stickstoffoxyde sind augenscheinlich derselben Art, wie das Kohlenoxyd. Richtiger wären allerdings die Hydrate angeführt; jedoch macht dies für den vorliegenden Zweck gar keinen Unterschied.

Zählt man nun nach dem Wasserstoff, so ist die Frage gleich entschieden. Der Stickstoff wird drei-, der Schwefel zwei-, das Chlor einwerthig.

Die Sauerstoffverbindungen betreffend, ist der Stickstoff wenigstens insofern dem Kohlenstoff ähnlich, dass dem Wasserstofftypus eine Sauerstoffverbindung entspricht. Die salpetrige Säure wäre also noch normal zusammengesetzt, die Sauerstoffatome vollständig an Stickstoff gebunden.

Beim Schwefel dagegen fehlt vollständig die dem Wasserstofftypus entsprechende Sauerstoffverbindung. Auch die schweflige Säure wäre demnach abnorm zusammengesetzt und hätte mit der sonst so ähnlichen Kohlensäure mit ihren ebenfalls zwei Atomen Sauerstoff gar nichts gemein. Als mit einem Wasserstoffmoleküle äquivalent, müssen die zwei

Sauerstoffatome als Doppelatom aufgefasst werden. Wie Berzelius den Schwefelwasserstoff $\overline{H}S$ (mit dem Strich durch H zur Angabe der Verdoppelung) schrieb, so könnte also die schweflige Säure in ähnlicher Weise $S\overline{O}$ (mit dem Strich durch O) geschrieben werden. Oder wenn wir lieber die neuere Schreibweise benutzen — und zwar auch deshalb, weil die ältere schwierig ausreichen würde zum Ausdrücken des Tripel- und sogar Quadrupelatoms, welche man im Schwefelsäureanhydride SO_3 und in der Ueberchlorsäure HO_4Cl annehmen muss — so könnte man den Schwefelwasserstoff von Berzelius und das moderne Schwefeldioxyd in ähnlicher Weise schreiben nach den Formeln: $S\begin{matrix}H\\H\end{matrix}$ und $S\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$. Allerdings kann natürlich nur die letztere Formel eine Structurformel im jetzigen Sinne sein, aber der Gedankengang beim Aufbau der Formeln, der alleinige Grund, warum sie so und nicht anders aufgefasst worden, ist gewiss in beiden Fällen ganz derselbe gewesen. Die apriorische Forderung von Aequivalenz mit der einseitig gewählten Einheit des Vergleiches hat sich in beiden Fällen in ganz gleicher Weise geäussert.

Denn es kann schwerlich behauptet werden, dass die modernen Structurformeln der höheren Sauerstoffverbindungen auf experimentellem Wege, d. h. aus dem Studium des chemischen Verhaltens der Körper, wie sonst gewöhnlich gefordert wird, hervorgegangen sind. Man schreibt sie so, wie es geschieht, weil man bei der Zweiwerthigkeit des Sauerstoffs sie so schreiben kann und bei den gegebenen Voraussetzungen hinsichtlich der Sättigung sie in keiner anderen Weise schreiben kann.

Man würde sich vielleicht sonst ein wenig bedenken, Körper wie die Sulfonsäuren, die Phosphorsäure, das Kaliumhyperchlorat u. s. w. nach dem Typus des Wasserstoffsuperoxyds und seiner Derivate zu schreiben. Das Acetylsuperoxyd z. B., $C_2H_3O.O.O.C_2H_3O$, worin doch beide Sauerstoffatome an Kohlenstoff und zwar an ein sonst sehr beständiges Kohlenradical gebunden sind, „explodirt bei gelindem Erhitzen wie Chlorstickstoff.“ Das genannte Hyper-

chlorat, $\overset{I}{K}.O.O.O.O.\overset{I}{Cl}$, mit Sauerstoff an Chlor gebunden und zum Ueberfluss mit zwei Ozonsauerstoffen ausgerüstet, erträgt nahezu Glühhitze. Das Hydrat kann, noch wasserhaltig, bei einer Temperatur über 200° destillirt werden und wird sogar nicht durch Salzsäure zersetzt, was Alles nur um so merkwürdiger erscheinen muss beim Vergleich mit der jedenfalls ganz normal zusammengetetzten unterchlorigen Säure H.O.Cl, welche so äusserst leicht ihres Sauerstoffs beraubt wird. Die Sulfonsäuren sind ja zu den beständigsten organischen Körpern zu zählen u. s. w.

Ueber die Chlorverbindungen bemerke ich übrigens nur, dass die chlorige Säure nichts mit der salpetrigen Säure gemein hat.

Wenn wir dagegen, wie man es von Alters her that, eben so wenig in den Verbindungen mit Sauerstoff, wie in denjenigen mit Wasserstoff, etwas Ungewöhnliches finden, und demgemäss in beiden Fällen aus der jeweiligen Sättigung des mehrwerthigen Atoms die Zusammensetzung herleiten, so ergiebt sich als unmittelbare Consequenz aus den angeführten Formeln, mit anderen, den Oxyden entsprechenden Verbindungen verglichen, dass der Stickstoff drei- und fünfwerthig, der Schwefel zwei-, vier- und sechswerthig, das Chlor ein-, drei-, fünf- und siebenwerthig wirken kann.

Es geht aber, wenn wir so ohne jede vorgefasste Meinung die Frage über die Sättigung beurtheilen, schon aus diesen wenigen Beispielen unverkennbar hervor, dass der neue Sättigungsbegriff keineswegs, wie man so gern annehmen will, ein ausschliesslich quantitativer Begriff ist, sondern zu gleicher Zeit insofern auch ein qualitativer, dass in vielen Fällen, wie hier vor Allem beim Schwefel und Chlor, die Atomigkeit oder das Vermögen, andere Atome zu binden, auf der verschiedenen chemischen Beschaffenheit dieser Atome wesentlich beruht, und dass andererseits in unerlässlicher Folge davon der Wechsel der Valenz eine mehr oder weniger durchgreifende Veränderung der Eigenschaften voraussetzen muss. Nicht nur die Ato-

migkeit an sich, sondern auch der Wechsel der Atomigkeit, wo sich ein solcher nach immer genau festgestellten Regeln kundgiebt, ist „eine Grundeigenschaft der Elementaratome."

Die immer geringe Zahl von Chemikern, welche zufälligerweise von meiner oben citirten Arbeit (Ch. d. Jetztzeit) Kenntniss genommen haben, wissen hinreichend, dass ich von Anfang an eben diese Seite der vorliegenden Frage besonders hervorgehoben habe (vgl. z. B. S. 216 ff.). Dass sie dagegen von den Vertheidigern der constanten Atomigkeit vollständig vernachlässigt wird, ist kaum nöthig zu erwähnen. Nach dieser Theorie der Atomigkeit handelt es sich für ein jedes Element nur um ein gewisses Quantum von Materie und eine zum Ausdruck dafür dienende bestimmte Zifferzahl. Von der Qualität der Atome ist dabei gar nicht die Rede.

Diese Frage stand für mich im nächsten Zusammenhang mit meinem Versuche, die Grundgedanken der elektrochemischen Theorie von Berzelius insofern aufrecht zu erhalten, dass ich das Ungenügende in diesem völligen Zurücksetzen der qualitativen Seite der Erscheinungen nachzuweisen suchte. Es fiel mir nicht ein zu behaupten, dass, was Berzelius die elektrochemische Kraft nannte, mit der Elektricität identisch sei. Wenn noch Niemand ganz genau weiss, was eigentlich diese ist, obgleich in unseren Tagen wohl kaum eine andere der Naturkräfte mit so rastlosem Eifer studirt wird, so kann es nicht Wunder nehmen, dass wir nicht von jener etwas Genaueres wissen, um welche seit langen Jahren fast Niemand sich bekümmert hat.[1]) Wohl

[1]) Unter denjenigen Chemikern, welche in der späteren Zeit dem Einflusse des elektrochemischen Gegensatzes, mit voller Anerkennung seiner Wichtigkeit, ein mehr eingehendes Studium gewidmet haben, kann ich nicht umhin, die Herren E. v. Gerichten und Albrecht Rau besonders zu erwähnen. In ihren wohlbekannten Arbeiten: „Die Theorie der Säuren- und Salzbildung" und „Die Grundlage und Entwickelung der modernen Chemie" darf ich meinestheils einen ferneren Beweis sehen für die Berechtigung meines Versuches, eine in Vergessenheit gerathene Theorie wiederum in Erinnerung zu bringen und der wesentlich veränderten Auffassung unserer Zeit einigermaassen anzupassen.

ist es uns ein Leichtes, sie beide z. B. in Wärme überzuführen, aber diejenige Art der Bewegung, die wir als Wärme fühlen, ist es doch nicht, die unsere Telegraphendrähte durchläuft oder die das Chlorgas und das metallische Natrium zu unserem seit uralter Zeit wohl bekannten Kochsalze zusammenhält. Es fehlt ihr eben das, was diese beide so eigenthümlich kennzeichnet, diese mächtige Kraft des Gegensatzes mit ihrem nie ruhenden Streben, sich zu einem neutralen Ganzen zu verbinden, welche einerseits diese gewaltige Naturerscheinungen hervorruft, die wir im Kleinen für unsere Zwecke nachzumachen suchen, andererseits das ebenfalls über die ganze Welt ausgedehnte Gebiet der chemischen Erscheinungen beherrscht. Dieses und nur dieses war es, was ich in seinem früher völlig erkannten, später von einer Mehrzahl der jüngeren Chemiker fast ebenso völlig verkannten Recht zu erhalten suchte. Ich wollte keineswegs eine Erklärung der chemischen Kraft geben, sondern nur die gegensätzlichen Verhältnisse, die sich dabei so augenfällig geltend machen, zur Erklärung der einzelnen chemischen Erscheinungen zu verwerthen suchen. Ich wollte nur darauf hinweisen, dass es der Wissenschaft früher oder später zum Schaden gereichen muss, wenn man fortwährend, wie man es angefangen hatte, sich so zu sagen zur Ehre rechnen sollte, den chemischen Gegensatz, um sich auch dem leisesten Verdachte, als huldige man der veralteten elektrochemischen Theorie, zu entziehen, gänzlich ausser Acht zu lassen, und zwar bis dahin, dass man sogar die Namen positiv und negativ vermeiden musste, gleichwie man in einem ganz anderen Gebiete, um das Räthsel des Lebens zu lösen, kaum etwas mehr nöthig fand, als den Namen Lebenskraft aus der Wissenschaft zu streichen und die leichter zugänglichen todten Naturkräfte, die ihr verwickeltes Spiel in ihrem Dienste treiben, an deren Stelle zu setzen. Bei der vollsten Anerkennung von der ungemein grossen Bedeutung unserer in späterer Zeit so hoch erweiterten Kenntnisse im Bereiche des rein physikalischen Theiles der Wissenschaft, wie vor Allem die Wärmeerscheinungen betreffend, konnte ich doch darin keinen hinreichenden Ersatz für eben das finden, was wir

mit der alten elektrochemischen Theorie verloren hatten. Wohl war es in keiner Weise nothwendig, den Einfluss dieses chemischen Gegensatzes überall in den Vordergrund zu stellen. So konnten alle diese darauf beruhenden, Schritt für Schritt auf einander folgenden, mehr oder weniger in ihrem besonderen Bereiche epochemachenden Entdeckungen in der organischen Chemie, wie z. B. die der Ammoniakderivate von Wurtz und Hofmann, wodurch einer der ersten Schritte zur Atomigkeitslehre gemacht wurde, die Umwandlung der Nitrile in Carbonsäuren von Kolbe und Frankland, welche zur Kenntniss der Verbindungsgesetze des Kohlenstoffs den Weg bahnte, die Methode der Gewinnung von Phenolen von Kekulé, Wurtz und Dusart, die Oxysäuren-Synthese von Kolbe, die verschiedenen, jede in ihrer Art so wichtigen Chloroformreactionen von Hofmann und Tiemann u. s. w., natürlich ohne Weiteres gemacht und beschrieben werden, ohne dass man etwas besonders Bemerkenswerthes in der einfachen Thatsache zu finden brauchte, dass alle diese schönen Ergebnisse des Versuchs eigentlich ganz nebensächlich erhalten worden sind, weil das die ganze Reaction bedingende Streben zur Salzbildung die zur Zeit beweglichen Atome sich nur in dieser oder jener und in keiner anderen Weise zu ordnen zuliess. So hindert natürlich nichts, dass man sogar in Lehrbüchern für Anfänger das ganze Capitel über diesen Gegensatz, obgleich allerdings unter den rein chemischen Eigenschaften der Materie fast das einzige, was sich unter einen allgemeineren Gesichtspunkt zusammenstellen lässt[1]), nur mit äusserst leichter Hand in einigen kurzen

---

[1]) Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass wir darunter nicht alle diese rein individuellen Verwandtschaften der Elemente unterordnen können, wie z. B. das eigenthümlich schwächere Verbindungsstreben des Sauerstoffs zu Brom und Selen als zu Chlor und Schwefel, die viel stärkere Verwandtschaft der edlen Metalle zum Schwefel als zum Sauerstoff, während bei den Erdenmetallen das entgegengesetzte Verhalten obwaltet u. s. w. Aber das Gebiet des elektrochemischen Gegensatzes ist dessenungeachtet gewiss mehr als gross genug, um beim Versuche, das allgemein Gesetzmässige ausfindig zu machen, nicht unbeachtet werden zu dürfen.

Zeilen berührt, weil doch in der ganzen Reihe der später folgenden Einzelnheiten, wo von Säuren, Basen und Salzen die Rede ist, sich immer neue Beispiele davon von selbst darbieten. Man kann sich ja immerhin dabei beschränken, die Körper zu beschreiben und ihre Zusammensetzung, wie die zu ihrer Bildung dienenden Reactionen, in der angenommenen Formelsprache auszudrücken. Aber wenn es sich eben darum handelt, die Erscheinungen zu erklären und ihre Ursachen aus den Eigenschaften der Elementaratome herzuleiten, so muss es schon an und für sich zwingend geboten erscheinen, nicht ausschliesslich auf die nach Ziffern zählbaren quantitativen Bestimmungen, sondern zu gleicher Zeit auch auf die rein qualitativen Beziehungen und die den Zusammenhang bewirkenden Kräfte, so weit sie uns wenigstens in Bezug auf ihre Wirkungen aus der Erfahrung bekannt sind, Rücksicht zu nehmen. Wäre wirklich die ganze Frage über die Atomigkeit damit ein für allemal abgemacht, dass jedes Atom eine gewisse Zahl anderer Atome (nach der Einheit gezählt) zu binden vermag, ohne den geringsten Zusammenhang mit der sonst so mächtigen Kraft des Gegensatzes, so würde jedenfalls die umgekehrte Annahme in keiner Weise Vorzüge darbieten. Es möchte doch kaum zu bezweifeln sein, dass dem so ist.

Mit den früher beispielsweise angeführten wenigen Körpern ist so zu sagen die ganze Chemie in kurzem Auszuge gegeben.

Im einwerthigen Wasserstoff begegnen wir dem Typus der Radicale, wie wir diejenigen einfachen oder zusammengesetzten Substanzen nennen, bei welchen der elektrochemische Gegensatz, z. B. durch leichtes Ersetzen durch andere, stärker wirkende, besonders deutlich hervortritt. Wir wissen, dass die stärksten positiven wie negativen Radicale ebenfalls einwerthig sind. Calcium wird von dem sonst am nächsten stehenden Kalium, Blei von Thallium, Sauerstoff von Fluor bei Weitem übertroffen. Die zweiwerthigen übertreffen ebenso die am nächsten stehenden dreiwerthigen u. s. w. Dass wir die genannten, vor anderen negativen Elemente und die damit ähnlich wirkenden gewöhnlich als extraradical auffassen,

in Bezug auf das besonders in Rücksicht genommene Positive, macht natürlich nichts zur Sache.

Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse beim Kohlenstoff. Ohne jedes Vermögen, selbst als Radical zu wirken, stellt er uns dagegen den vollkommenen Typus eines, besonders mit Wasserstoff und Sauerstoff, radicalbildenden Elementes dar. Dass die so entschiedene Mehrwerthigkeit damit nahe zusammenhängt, lässt sich kaum verkennen.

Die Entdeckung von Dumas und Laurent, dass in Essigsäure und andere organische Körper Chlor statt Wasserstoff eintreten kann, wurde bekanntlich so aufgefasst, dass damit auch das Todesurtheil der elektrochemischen Theorie gefällt war. Wenn wir jetzt darauf Rücksicht nehmen, dass, wie man auch von Alters her wusste, die gesättigten Verbindungen von Sauerstoff sowohl wie von Wasserstoff hier beide leicht entstehen, oder, wie es jetzt heissen kann, dass die höchsten Wasserstoff- und Sauerstofftypen völlig einander entsprechen, und wenn wir ferner auch darauf gehöriges Gewicht legen, dass der Kohlenstoff nie als Radical auftritt (keine eigentlichen Salze des einfachen Elementes giebt), so können wir es kaum bemerkenswerth finden, dass er auch in hauptsächlich derselben Weise Chlorverbindungen geben kann, d. h. ohne dass die gewöhnlichen elektrochemischen Beziehungen deutlich hervortreten, oder z. B. ohne dass CCl_4 sich als gewöhnliches Haloidsalz verhält.[1]) Wir können kaum umhin, anzunehmen, dass man auch hier ohne hinreichenden Grund aus dem Verhalten beim Kohlenstoff Schlüsse gezogen

[1]) Es ist demnach nicht nötbig, darauf hinzuweisen, dass, wo es sich um Radicale handelt, der elektrochemische Einfluss des Chlors sich in ganz gewöhnlicher Weise geltend macht. Wer behauptet wohl z. B., dass Cl in CH_3Cl dieselbe Rolle spielt, wie das Wasserstoffatom in CH_4, dessen Platz es einnimmt, oder etwa Cl_2 in $COCl_2$ dieselbe wie H_2 in COH_2? Weil wir $CH_3.Cl$ schreiben zur besseren Angabe der extraradicalen Stellung des Chlors, können wir allerdings auch $CH_3.H$ schreiben, aber finden es mit gutem Grunde zu gar nichts nütze. Andererseits müssen wir ganz unerlässlich $CO.Cl_2$ und $CH_2.O$ schreiben, weil der Sauerstoff hier extra-, dort intra-radical wirkt und die Körper also gar nichts mit einander gemein haben. Das Trichloranilin hat seine basischen Eigenschaften gänzlich eingebüsst u. s. w.

hat in Bezug auf andere Elemente, die damit wenig oder nichts zu thun haben.

Bezüglich der entschieden negativen, ein- und zweiwerthigen Elemente, wie Chlor und Schwefel, liegt nun mehr als nahe auf der Hand anzunehmen, dass sie erst dadurch Fähigkeit erlangen, mit gehöriger Stärke andere negative Elemente zu binden, dass die vorhandene Summe von negativer Kraft sich auf mehrere Angriffspunkte vertheilt und in demselben Maasse relativ positiv wirkt. So natürlich auch bei den an sich positiven Elementen, nur in umgekehrter Ordnung. Mit der Steigerung des Verbindungswerthes sollte also überhaupt eine Verminderung des von Anfang an negativen oder positiven eine unerlässliche Folge sein. Statt selbst als Radical zu wirken, nähert sich das Element mehr und mehr dem Kohlenstoff als ausschliesslich radicalbildend. Es können sich so z. B. Schwefel und Mangan in den sechswerthigen, Chlor und Mangan in den siebenwerthigen Modificationen begegnen.[1])

Es lassen sich jedenfalls bei dieser einfachen Auffassung eine Menge von Umständen ganz natürlich erklären, die bei Annahme der constanten Atomigkeit ganz unerklärlich sind.

So können wir in keiner Weise etwas Eigenthümliches darin finden, dass die Sauerstoffsäuren des Chlors Schritt für Schritt um so beständiger sind, je mehr Sauerstoff sie enthalten. Es muss so und nicht anders sein. Auch Michaelis, der doch schon die höheren Verbindungswerthe annimmt, findet es noch (in der von ihm bearbeiteten neuen Auflage von Graham-Otto's Lehrbuche I, S. 472) „sehr auffallend, dass (bei Darstellung des Kaliumjodates nach Millon) Jod mit Leichtigkeit das Chlor aus der Chlorsäure deplacirt." Es muss nach obiger Auffassung ganz natürlich

[1]) Der letztere Fall wäre nur insofern eigenthümlich, dass sich überhaupt als Regel ergiebt, dass entweder die paaren oder unpaaren Zahlen die für jedes Element vorzüglich bezeichnenden sind. Wollten wir auch hier ausschliesslich nach dem Kohlenstoff urtheilen, so müssten wir diese Regel als Gesetz aufstellen. Die Erfahrung lehrt uns doch unverkennbar, dass sie in Bezug auf die Materie überhaupt nur den Werth einer Regel, aber gewiss einer sehr entschiedenen, besitzt.

sein, weil es sich hier nicht um $\overset{I}{Cl}$ und $\overset{I}{J}$, sondern um $\overset{V}{Cl}$ und $\overset{V}{J}$, nicht um das am stärksten Negative, sondern um das gelegentlich am stärksten Positive handelt. Eben, weil wir wissen, dass Chlor sehr leicht das Jod des Kaliumjodids deplacirt, müssen wir annehmen, dass bei den Sauerstoffsäuren das Entgegengesetzte eintreffen soll. So müssen wir bei Kenntniss von der stark positiven Kraft der Alkalimetalle ohne Bedenken im Voraus annehmen, dass das Monoxyd des sonst so entschieden einwerthigen Elementes weniger normal und deshalb auch schwieriger zu erhalten sein müsse, als die Superoxyde, welche, beiläufig gesagt, sicher nichts mit dem Wasserstoffsuperoxyde zu thun haben, insofern man nicht entweder einen zweiwerthigen Wasserstoff oder einen vierwerthigen Sauerstoff oder einen sechswerthigen Kohlenstoff annehmen will, wozu doch gewiss keine hinreichende Gründe vorliegen. So müssen wir aus der fast ebenso stark positiven Kraft des Bariums im Voraus den Schluss ziehen, dass sein Bioxyd, weil das Chlor unmittelbar Salze giebt, mit Salzsäure nicht Chlor, sondern Sauerstoff frei machen soll u. s. w.[1]) Mit einem Worte: Will man sich

[1]) Als besonderen Beweis gegen die alte elektrochemische Theorie führt Kolbe (kurzes Lehrb. S. 55) den Umstand an, „dass auch die Atome eines und desselben Elementes sich anziehen und meist sehr stabile Verbindungen liefern.“ Es sei mir erlaubt, bezüglich dieser Frage Folgendes zu bemerken:

Wer z. B. die Reihe freier Elemente, wie KK, HH, ClCl, vom elektrochemischen Standpunkte aus ansieht, kann sie gewiss in keiner Weise mehr bemerkenswerth finden, als die in Allem entsprechenden Oxyde KOK, HOH, ClOCl. Kalium muss ja unter Steinöl verwahrt werden, das Chlor ist unter die am kräftigsten wirkenden chemischen Agentien zu zählen, während der freie Wasserstoff mit der vollkommenen Uebergangsstellung seines Atomes in ganz derselben Weise neutral auftritt, wie das Wasser im Vergleich mit den beiden anderen, ebensowohl wie die freien Elemente, augenscheinlich nicht normalen Oxyde. Gehen wir noch weiter links und rechts, so begegnen wir in Cs und Fl äusserst schwierig frei darstellbaren Grundstoffen. FlFl bildet sich ja (so wie das Oxyd FlOFl) gar nicht, wo es überhaupt eine andere Materie zu wählen giebt. Dass der Sauerstoff als OO nicht nur frei auftritt, sondern auch in einem solchen Zustande

die zahllosen Reactionen, die auf dem elektrochemischen Gegensatz beruhen, soweit es gehen kann, klar machen, so ist man unbedingt genöthigt, und zwar nicht am mindesten, wo es sich um einen Wechsel der Valenz handelt, auf diesen elektrochemischen Gegensatz Rücksicht zu nehmen.

In einem der früher citirten Aufsätze von J. Janowski[1]) heisst es noch (Decbr. 1875): „Nach den Untersuchungen von Lothar Meyer ist wohl die Variabilität der Valenz als vollkommen unzulässig von der Mehrzahl der Chemiker verworfen worden."

Ist diese Aussage wörtlich zu nehmen, so möchte sie doch allerdings jetzt nicht mehr in gleichem Grade zutreffend sein, Dank sei vor Allem der schönen Entdeckung Mendelejeff's von dieser, so zu sagen, von der Natur selbst geschriebenen Tabelle über die Grundstoffe und der geistreichen Weise, wie er dieselbe zu lesen verstanden hat. Der glückliche Erfolg seiner Arbeit möchte gewiss auch darauf beruhen, dass er ohne vorgefasste Meinungen über die Werthigkeit daran gegangen ist und demnach von Anfang an auch dem Sauerstoff sein Recht nicht vorenthalten hat.

---

des Gleichgewichts, dass die Atome durch Hitze gelockert werden müssen, um zur vollen Wirksamkeit zu gelangen, wäre aus seiner sehr entschiedenen Polarität leicht erklärlich. Bei den schwächer wirkenden zweiwerthigen Elementen kann es bekanntlich ganz ruhig bei einem Atome stehen bleiben, was schon an und für sich hinreichend beweist, dass man keineswegs ausschliesslich aus dem Atomwerthe die Zusammensetzung der freien Elemente herleiten kann. Hier wie sonst müssen die neu entdeckten quantitativen und die seit lange bekannten qualitativen Gesetze einander gegenseitig ergänzen. Berzelius wusste zur Zeit noch gar nichts über den Bau der freien Elemente. Aus ganz besonderen Gründen schrieb er z. B. ganz wie wir H^2, N^2, Cl^2, Br^2, J^2, Zn, Mg, dagegen mit uns verschieden P^2, As^2, O, C u. s. w. Dass er so oder so schrieb, war gewiss nicht dadurch veranlasst, dass seine elektrochemische Theorie das Auftreten der Radicale in wirklich freiem Zustande forderte. Von eigentlicher Formulirung des freien Elementes konnte noch keine Rede sein. Es war der Anfang der Verbindungen, weiter nichts. Es ist ja sogar so für uns noch bei der Mehrzahl der Grundstoffe.

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 1639.

Lothar Meyer, welcher mit Mendelejeff über die Priorität der Entdeckung streitet (Ber. Berl. chem. Ges. 13, 264)[1]) — wie es scheint mit vollem Recht in Bezug auf die

[1]) Aus Anlass eines schon älteren Ausspruchs Mendelejeff's (Ber. Berl. chem. Ges. 4, 352) benutze ich die Gelegenheit zu erklären, dass es mir meinerseits nie einfallen konnte, die Priorität der Entdeckung ihm streitig zu machen. Wenn ich, allerdings zunächst dazu veranlasst durch seine erste, in der Zeitschr. f. Chem. 12, 405 eingeführte Notiz, deren Tragweite ich völlig einsah, (Ber. 3, 533) meine Ansichten über die gegenseitigen Beziehungen der Grundstoffe in grösster Kürze mittheilte, wollte ich vor Allem theils auf die verschiedene Wirksamkeit der Elemente als selbst Radicale oder in doppelter Weise Radicalbilder, theils darauf aufmerksam machen, dass es augenscheinlich zwei parallel laufende Reihen von Grundstoffen giebt, einerseits mit paaren, andererseits mit unpaaren Atomzahlen oder, wie ich sie nannte, Elemente der Sauerstoff- und der Wasserstoffklasse (mit einfachen Atomen oder mit Doppelatomen wirkende nach Berzelius), die in jeder Hinsicht, Grösse der Atomgewichte, Sättigungsstadien (1 und 2, 3 und 4, 5 und 6 u. s. w.) und elektrochemische Eigenschaften ganz einander entsprechen. Ich hatte dabei nur den seit lange bekannten natürlichen Gruppen von meinem Standpunkte aus ein aufmerksames Studium widmen können. Mendelejeff hat den Schlüssel zum ganzen natürlichen Systeme, worunter sich die einzelnen Glieder mit überraschender Einfachheit von selbst ordnen, aufgefunden, und zu gleicher Zeit auch rücksichtlich derjenigen Eigenschaften der Elementaratome, die ich besonders hervorheben wollte, Thatsachen an den Tag gebracht, die gar zu deutlich sprechen, um missverstanden zu werden. Wer diese wunderbare Reihe der leichtesten Grundstoffe: H; Li, Be, Bo, C, N, O, Fl und, zu noch volleren Umfassung von allen eigentlich unumgänglichen Grundstoffen, noch die zweite: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, einmal vorurtheilsfrei ansieht, kann schwierig umhin, daraus auch zu lesen, dass in dem Gegensatze der einfach wirkenden positiven und negativen Radicale, wie Li und Fl, Na und Cl u. s. w., und andererseits in der radicalbildenden Kraft der elektrochemisch indifferenten, mehrwerthigen Elemente, wodurch sich dieser Gegensatz, wie vor Allem beim typisch mehrwerthigen und radicalbildenden Kohlenstoff, fast in's Unendliche variiren lässt, die wesentlich leitenden Gedanken ausgesprochen liegen, wonach die Natur selbst ihre chemischen Bauten ausführt. Das Vorhandensein von Parallelreihen paar- und unpaarzahliger Grundstoffe, so wie der bestimmte Unterschied zwischen Wasserstoff- und Sauerstofftypen tritt ebenso augenscheinlich, natürlich wenn man darauf vorbereitet ist und nicht das Eine oder Andere im Voraus als gesetzwidrig läugnet, beim ersten

Entdeckung an sich oder bezüglich des Ordnens nach der Grösse der Atomgewichte, schwierig aber, wie auch der Verfasser jetzt nicht beansprucht, in Bezug auf die volle Verwerthung derselben, die erst später folgte und auch bei seinem Standpunkte, für welchen nur die physikalischen Eigenschaften der Materie von einigem Belang sind, erst später folgen musste — hat sich nun fast vollständig, indem er sich Schritt für Schritt von der typischen Auffassung entfernt, Mendelejeff's Ansichten angeschlossen, nimmt also (in der vierten Auflage, 1880, seiner wohl bekannten Arbeit: „Die modernen Theorien der Chemie" Thl. II in dem letzten Abschnitte, über den chemischen Werth, wie S. 371 ff.) auch auf die Oxyde Rücksicht, spricht demnach z. B. von einem ein- und siebenwerthigen Chlor, was nach der Theorie der constanten Atomigkeit ganz „unzulässig" ist, und scheut sich sogar nicht, die Begriffe elektropositiv und negativ bei Fragen über die Werthigkeit öfters zu benutzen: allerdings ein sehr interessantes und bei der hervorragenden Stellung des Verfassers hoch zu schätzendes Nachgeben seitens der, wie es heissen soll, allein wissenschaftlichen mathematisch-physikalischen Theorie für die einfachen, rein chemischen Thatsachen.[1])

Blicke hervor. Kurz, aus blossen Andeutungen des Gesetzmässigen sind erst hierdurch wirkliche Naturgesetze geworden, welche auch von Anfang an anders Denkende früher oder später erkennen müssen.

[1]) Freilich macht es einen eigenthümlichen Eindruck, dass der Verf. noch in einem früheren Abschnitte desselben Theiles seiner Arbeit, z. B. S. 248, nur das Wolfram als „unzweifelhaft sechswerthiges Element" rechnet und z. B. S. 232 eine Formel, wie Cl.O.S.O.O.O.S.O.Cl

des Pyrosulfurylchlorides $O\begin{matrix}SO_2.Cl\\SO_2.Cl\end{matrix}$ nur deshalb „etwas verdächtig" findet, weil Isomerien noch fehlen u. s. w. Es könnte dies auf die leicht erklärliche Schwierigkeit deuten, die typischen Ansichten, welche der ganzen Darstellung zu Grunde gelegt sind, wie es zuletzt nöthig wird, gänzlich zu verlassen. Aber eben durch dieses schrittweise Fortschreiten wird das Ganze nur um so interessanter, die Beweise für die Unhaltbarkeit der constanten Atomigkeit im typischen Sinne nur um so schlagender. Wenn vielleicht deshalb in der Zukunft die oben citirte Aussage Janowsky's seitens der typischen Schule wieder-

Unter den vielen Chemikern, die doch immer noch an der Theorie treu festhalten, nenne ich nur Roscoe und Schorlemmer, als Verfasser von dem in so vielen Hinsichten sehr ausgezeichneten und sicherlich viel benutzten „ausführlichen Lehrbuche der Chemie“ (Braunschweig 1877 bis 1882). Sie erklären nach dem Beispiele von Kekulé S. 84, dass „der chemische Werth eines Elementes bedingt ist durch die Anzahl einwerthiger Elemente, welche mit einem Atom desselben eine unzersetzt flüchtige Verbindung bilden.“ Der Sauerstoff hat also gar nichts zu sagen. Die höheren Oxyde werden mit sich selbst bindendem Sauerstoff geschrieben.

Will man gegen eine solche Ansicht über die Valenz der Atome, welche auf die Qualität derselben gar keine Rücksicht nimmt, die aus den Sauerstoffverbindungen N_2O_5, $NO_2.OH$, $NO_2.Cl$ u. s. w. hergeleitete Fünfwerthigkeit des Stickstoffs zu beweisen suchen, wird es also zu nichts dienen, was sonst so äusserst nahe liegt, die alte Ammoniumtheorie von Berzelius in Anwendung zu bringen. Dass $NH_4.Cl$ in Allem dem Chlorkalium entspricht, dass das organische Derivat $N(CH_3)_4.OH$ vollständig dem Kalihydrate ähnelt u. s. w., fällt Alles in den Bereich der rein qualitativen oder der rein chemischen Eigenschaften. Die Radicale sind ja nur zufällige Reste von einem gelegentlich angenommenen Ganzen und, wo dieses Ganze nicht anerkannt wird, sind sie immer noch „keine existirenden Grössen“ (Kekulé, Lehrb. I, S. 152). Der elektrochemische Gegensatz hat nichts zu bedeuten, weil der Kohlenstoff Chlor statt Wasserstoff binden kann. Nur die physikalischen Merkmale haben bleibenden Werth. Man stellt die Forderung auf, dass alle atomistische Verbindungen, die verflüchtigt werden können, beständig gegen Hitze sein müssen. Mit der typischen Schreibweise $NH_3 + HCl$ wird also die Dreiwerthigkeit des Stickstoffs aufrecht gehalten, ohne Rücksicht darauf, dass

holt wird, mit dem einzigen Unterschiede, dass es statt „unzulässig“ zulässig oder unumgänglich und statt „verworfen“ anerkannt heisst, so möchten doch dabei auch Namen wie Frankland und Kolbe, um unter Vielen diese nur zu nennen, nicht vergessen werden.

aus demselben Grunde z. B. die Schwefelsäure H_2SO_4, ganz wie man nach den alten dualistischen Aequivalentformeln, wenn auch nur nothgedrungen und nur bis auf Weiteres (vergl. z. B. Berzelius' Lehrb. V, Aufl. I, S. 457) schreiben musste, als moleculare Zusammenlagerung von H_2O und SO_3 betrachtet werden muss.[1])

Auch beim Schwefel, wovon hier zunächst die Rede ist, sind bekanntlich in Bezug auf die vierwerthige Modification desselben die Verhältnisse ganz die gleichen wie beim fünfwerthigen Stickstoff, mit dem einzigen Unterschiede, dass hier, bei der viel grösseren Entfernung von dem elektrochemisch indifferenten Kohlenstoff, zur Aufnahme von positiven Atomeinheiten als Ersatz für Sauerstoff unbedingt statt Wasserstoff die viel kräftiger bindenden Alkoholradi-

---

[1]) Wegen der Entdeckung von Wurtz, dass PCl_5 (wie das später erkannte PFl_5) unter gewissen Umständen normale Dampfdichte zeigt, sieht sich Lothar Meyer zuletzt (l. c. II, S. 342) zu der Annahme veranlasst, dass auch die übrigen Elemente der Phosphorgruppe fünfwerthig wirken können, findet aber dennoch „zur Zeit wenigstens die Kekulé'sche Auffassung nicht entbehrlich, weil wir andererseits Gefahr laufen, den chemischen Werth irrthümlich zu gross abzuleiten", wie z. B. (S. 367) aus der Verbindung NH_4JCl_4 die Neunwerthigkeit des Stickstoffs. Ich zweifle meinestheils nicht, es werde sich in der Zukunft zeigen, dass die Verbindungen mit Sauerstoff die allein völlig zuverlässige Anleitung geben in Bezug auf die höheren und höchsten Verbindungswerthe, wie der Wasserstoff, wo auch nach ihm gezählt werden kann, in Bezug auf die niederen das sicherste Urtheil zulässt. So lange es keine höhere Säure des Stickstoffs, als die Salpetersäure giebt, haben wir noch keinen Grund, einen mehr als fünfwerthigen Stickstoff anzunehmen. Die beispielsweise angeführte Verbindung ist augenscheinlich ein ganz normales Doppelsalz von NH_4Cl und JCl_3, völlig z. B. dem Ammoniumplatinchlorid $2NH_4Cl + PtCl_4$ entsprechend, worin Chlor (als Doppelatom Cl : Cl) den Zusammenhang vermittelt, wenn man nicht lieber bei den Doppelsalzen im Allgemeinen eine blos moleculare Bindung annehmen will. Die sehr haloïdreichen Verbindungen entschieden positiver Radicale, besonders diejenigen, worin Jod eingeht, möchten überhaupt, weil die Haloïde auch mehratomig wirken können, für Fragen über die höchste Valenz wenig Werth haben, während Wasserstoff und Sauerstoff nie das niedrigste Sättigungsstadium (1 und 2) zu verlassen scheinen und eben deshalb wirklich maassgebend sein können.

cale angewandt werden müssen. Die Entdeckung Oefele's von den Sulfinbasen, z. B. $S(CH_3)_3.OH$, war natürlich für die Anhänger der Ammoniumradicaltheorie ein sehr willkommener Beweis für die angenommene Aehnlichkeit in Zusammensetzung zwischen Kohlensäure und schwefliger Säure. Aber weder SH_4 noch SR_4 kann dargestellt werden, ganz wie beim Stickstoff die Verbindungen NH_5 und NR_5 noch fehlen, und wegen der allzu entschiedenen Radicalbildung, oder, wenn man so lieber sagen will, wegen der allzu grossen Verschiedenheit der Angriffspunkte, wahrscheinlich für immer fehlen sollen. Die Sulfinbasen sind wenig beständig und deshalb für die typische Auffassung nichts beweisend, wenn es auch, bei noch so geringer Rücksicht auf die qualitativen Beziehungen, jedenfalls ganz eigenthümlich erscheinen muss, dass Methylalkohol durch einfache Addition des völlig indifferenten und in derselben Meinung, wie z. B. das Methylcarbid $\overset{IV}{C}(CH_3)_4$, gesättigten Methylsulfides $\overset{II}{S}(CH_3)_2$ entschieden alkalisch und z. B. mit verdünnter Salzsäure äusserst leicht zu Methylchlorid überführbar werden kann.

Noch weniger können auf diesem Wege für die Sechswerthigkeit des Schwefels entscheidende Beweise zu erwarten sein. Ich habe dahin zielende Versuche angestellt, aber lasse die Ergebnisse derselben, als in verschiedener Weise deutbar, hier unerwähnt. Die Gegenwart von dem zu gleicher Zeit so vorzüglich radicalbildenden und stark negativen Sauerstoff scheint hier unerlässlich.

Wenn ich also unter solchen Verhältnissen in oben citirter Arbeit (Chem. d. Jetztzeit) mich über den höchsten Verbindungswerth des Stickstoffs auszusprechen hatte, so musste es mir besonders wichtig erscheinen, auch anderorts eine fernere Stütze zu finden für die aus der Zusammensetzung der Säure hergeleitete Pentavalenz desselben, und zwar eine Stütze, welche, wenn möglich, noch schwieriger wegzuraisonniren war, als die aus dem so scharf ausgeprägten Vermögen des Ammoniaks, mit Säuren salzartige Verbindungen zu geben, schon von Alters her gewonnene, aber vom typischen Standpunkte als ungenügend erklärte.

Es stand mir sogleich (vgl. a. a. O. S. 280 ff.) eine solche zu Gebote in den in so vielen Hinsichten bemerkenswerthen Metallammoniakverbindungen, die durch directe Addition von Ammoniak zu Salzen und Oxyden verschiedener schwerer Metalle entstehen; ich brauchte also nur die Annahme, dass sich der Verbindungswerth des Stickstoffs von 3 zu 5 steigern lässt, um zu einer ebenso einfachen als natürlichen Erklärung ihrer Zusammensetzung und darauf beruhenden chemischen Wirksamkeit zu gelangen, während beim Festhalten der constanten Atomigkeit eine solche Erklärung in keiner Weise möglich wird.

Beiläufig gesagt, waren mir zur Zeit diese Verbindungen auch deshalb von besonderem Interesse, weil sie mir ein sehr bemerkenswerthes Beispiel lieferten von den Berzelius'schen Paarungsformeln, in welchen ich die ersten Bahnbrecher für die jetzige Structurchemie gesehen habe, während man sie Seitens der typischen Schule als vollkommen bedeutungslos gefunden hat und immer noch finden will.[1]) Dem Grund-

---

[1]) So heisst es z. B. bei Lothar Meyer (a. a. O. S. 212) über die Paarungstheorien: Diese in Gerhardt's je nach dem Zwecke der Darstellung wandelbaren Formeln unschädliche Vorstellung der Paarung erhielt durch Berzelius und andere Forscher, welche sich ihrer bedienten, eine übertrieben grosse Bedeutung und stiftete viel Verwirrung."

In dem März 1841 ausgegebenen Jahresber. für 1840, S. 82 (Schwedische Ausgabe) erklärt Berzelius gelegentlich der Entdeckung von Reiset's Basis ausdrücklich, dass er (statt wie früher auf Verbindungen, wie diejenigen von Schwefelsäure mit Indigo oder Naphtalin zu verweisen) „das im vorigen Jahresber. von Gerhardt vorgeschlagene Wort copulé benutzen will und es mit dem wohl bekannten schwedischen Worte kopplad, das fest zusammengebunden bedeutet (in der deutschen Uebersetzung gepaart) übersetzen will." Wer aber daraus den Schluss zieht, dass Berzelius auch Gerhardt's „Vorstellung der Paarung" adoptirt hat, möchte nur neben der aus Gerhardt's Traité de chimie IV, S. 672 citirten Stelle auch z. B. Berzelius' Lehrb. I, S. 459 und IV, S. 49 (5. Aufl.) flüchtig durchlesen. Ueber den Begriff der Paarung war Berzelius nie im Unklaren. Die gepaarten Körper — Säuren und Basen in der eigenthümlichen Bindung, dass sie ihre chemische Wirksamkeit dabei nicht einbüssen — waren ihm sämmtlich durch die Erfahrung gegeben. Durch die Paarungsformeln sollte man,

gedanken Berzelius' bei seinen Paarungsformeln treu folgend, brauchte ich nur die von ihm gegebene Formel für Reiset's Basis nach der jetzigen, durch den Verbindungswerth der Bestandtheile streng geregelten Schreibweise umzuschreiben, um den in Allem genügenden Ausdruck für die Zusammensetzung zu erhalten.

Wegen ihrer Beständigkeit besonders ausgezeichnet sind bekanntlich die Ammoniakverbindungen des Platins und des

---

so weit es noch möglich war, der wahren Constitution dieser complicirten Körper näher treten, während sie von Gerhardt fast ganz beiläufig und ohne jede Beschränkung auf eine gewisse Körperklasse angewandt wurden, um durch diese neue, zum gelegentlichen Ersatz für Substitution benutzte Ausdrucksweise nur um so deutlicher zu zeigen, dass unsere Formeln gar nichts mit der Constitution zu thun haben. Aus Berzelius' Paarungsformeln für Dumas' Chloressigsäure $C_2\overset{\frown}{Cl_3}.C_2O_3$, HO und z. B. für das Anilin $C_{12}\overset{\frown}{H_4}.NH_3$ haben sich ja unter Kolbe's und Wurtz-Hofmann's Händen Schritt für Schritt unsere jetzigen Ansichten über die Bindungsart der Atome entwickelt. Was wäre wohl der Erfolg für die Wissenschaft gewesen, wenn Gerhardt noch 1856 (Tr. d. Ch. a. a. O., acht Jahre nach Berzelius' Tod) neben der vom Verf. citirten Paarungsformel $\left.\begin{matrix}C_2(Cl_3)O\\H\end{matrix}\right\}O$ (Dumas' ursprüngliche Substitutionsformel als eine Paarung mit Chlor typisch aufgefasst) oder z. B. $\left.\begin{matrix}C_2H_3(O)\\H\end{matrix}\right\}O$ („Acetosum gepaart mit Sauerstoff") u. s. w., nicht auch die von Berzelius-Kolbe entlehnte wahre Paarungsformel $\left.\begin{matrix}(CH_3)CO\\H\end{matrix}\right\}O$ hätte benutzen können? Dass wir jetzt wissen, worauf die sog. Paarung beruht, d. h. auf dem Vermögen der Atome, mit mehrwerthigen Atomen, wie C mit $\overset{IV}{C}$, C mit $\overset{VI}{S}$, C mit $\overset{III}{N}$, Pt mit $\overset{V}{N}$ u. s. w., ein gemeinschaftlich wirkendes Ganzes zu bilden, darf uns nicht verhindern, das Wahre und für immer Bestehende in der Auffassung unserer Vorgänger anzuerkennen. — Aber in der fraglichen Darstellung der modernen Theorien fängt ja die Geschichte mit der Schreibweise nach frei wirkenden Wasserstoffatomen an. Die von Berzelius und seinen Zeitgenossen benutzten Aequivalentatomformeln gehören wohl sämmtlich zu „der jetzt vergessenen Formelfluth" (a. a. O. S. 211) und haben demnach keinen geschichtlichen Werth.

In Bezug auf die Entwickelung des Paarungsbegriffes und die viel besprochenen „spöttischen Noten" von Berzelius im Vergleich mit denjenigen von Kekulé über denselben Gegenstand möchte ich übrigens auf meine Chemie der Jetztzeit, S. 78 ff. verweisen.

Cobalticums, jene mit 2 oder 4, diese mit gewöhnlich 10 oder 12 NH_3.

Wir erklären uns ihre Entstehung z. B. aus dem Metallchloride, indem ein, zwei oder, wie es scheint, höchstens drei Moleküle Ammoniak zwischen Metall und Chlor eintreten und gelangen so zu den Formeln, wie:

$$\overset{II}{Pt}\begin{matrix}\overset{V}{NH_3}.Cl\\ NH_3.Cl\end{matrix} \qquad \overset{VI}{Co}\begin{matrix}Cl\\ NH_3.NH_3.Cl\\ NH_3.NH_3.NH_3.Cl\\ NH_3.NH_3.NH_3.Cl\end{matrix}$$

und

$$\overset{II}{Pt}\begin{matrix}\overset{V}{NH_3}.\overset{V}{NH_3}.Cl\\ NH_3.NH_3.Cl\end{matrix} \qquad \begin{matrix}NH_3.NH_3.Cl\\ Cl\end{matrix}$$

Die Platinbasen sind in der letzten Zeit vorzugsweise von Cleve studirt. Zur Kenntniss der Basen vom Typus der beispielsweise angeführten Kobaltbase hat neben Gibbs und Genth besonders Jörgensen durch seine sehr eingehenden Studien über die Chrombasen und zuletzt über die kürzlich beschriebenen interessanten Rhodiumbasen wichtige Beiträge geliefert.[1])

Jeder neue Zuwachs zu unserer Kenntniss dieser eigenthümlichen Körper hat mir nur zur weiteren Bestätigung der oben angedeuteten einfachen Auffassung ihrer Zusammensetzung gedient.

Bei den immer noch höchst wechselnden Ansichten über die Constitution und Entstehungsweise der fraglichen Körper möchte ich ein anderes Mal etwas näher auf diese gewiss nicht unwichtige Frage eingehen. Jetzt würde es mich gar zu weit führen.

Bei der in Rede stehenden Auffassung der Metallammoniake als sprechende Beweise für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs, lag es nun sehr nahe, in ganz derselben Weise nach ferneren Beweisen für die Vierwerthigkeit des Schwefels zu suchen.

Die Ergebnisse der in solcher Absicht angestellten Versuche sollten eigentlich der Hauptgegenstand dieser Mittheilung sein. Bei den einleitenden Bemerkungen über die

[1]) Vergl. Jörgensen, dies. Journ. [2] 25, 346.

allgemeinen Grundsätze bezüglich der Sättigung, zu deren Bestätigung die Versuche gemacht wurden, habe ich mich verleiten lassen, auf die verschiedenen Seiten der wichtigen Frage näher einzugehen, als es der beschränkte Raum zulässt. Ich finde mich deshalb genöthigt, für jetzt in Bezug auf die rein thatsächlichen Ergebnisse mich in grösster Kürze zu fassen.

Wie sich $\overset{III}{N}$ zu $\overset{V}{N}$ verhält, so verhält sich auch $\overset{II}{S}$ zu $\overset{IV}{S}$. Wie NH_3 wegen seiner zwei noch ruhenden Verwandtschaftseinheiten als verbindendes Glied zwischen den beiden entgegengesetzten Gliedern eines Metallchlorids, MCl, eingehen kann, unter Bildung eines positiven Metallamminradicals, welches viel besser als das Metall für sich den Forderungen des Chlors entspricht, so muss SR_2 — dass SH_2 nicht dazu befähigt ist, zeigt schon das Fehlen des Wasserstoffsulfinchlorids $SH_3.Cl$ — in ähnlicher Weise zur Entstehung vom Chlorid eines ebenfalls, wenn auch schwächer basischen Metallsulfinradicals Anlass geben, oder kurz gefasst: die Verbindungen:

$$M.\overset{V}{N}H_3.Cl \text{ und } M.\overset{IV}{S}R_2.Cl$$

müssen einander entsprechen.

Voraussetzungen wie diese müssten natürlich einem jeden Chemiker ganz fremd bleiben, welcher der einzigen Wasserstoffverbindung wegen den Schwefel von vornherein als ausschliesslich zweiwerthig auffasst. Die durch den Versuch gewonnenen Resultate stellen die Berechtigung derselben ausser Zweifel. Es handelt sich also um:

den Metallstickstoffbasen entsprechende Metallschwefelbasen.

Es folgt von selbst, dass ich vor anderen Metallen zuerst mit dem Platin Versuche anstellte. Methylsulfid, das ich andererseits zuerst anwandte, wirkt allzu heftig ein. Aethylsulfid hat in jeder Hinsicht die besten Resultate gegeben.

Ich fand natürlich gleich, wie ich mich für den Augenblick nicht erinnerte, dass Verbindungen von Schwefeläthyl

mit Metallchloriden schon seit lange bekannt gewesen sind, da von A. Loir, schon i. J. 1853 dergleichen mit Quecksilberchlorid, $HgCl_2 + C_4H_{10}S$, und Platinchlorid, $PtCl_4 + 2C_4H_{10}S$, dargestellt und analysirt wurden [1]) Die letztere Verbindung wird nur kurz erwähnt, als „unter denselben Umständen entstehend und ähnliche Eigenschaften und Reactionen zeigend wie die vorhergehende," welche vollständiger beschrieben und z. B. als sich an der Luft freiwillig zersetzend bezeichnet wird. Ich bemerke nur ganz beiläufig, dass ich bei dem von mir, allerdings in anderer Weise, dargestellten Körper andere Eigenschaften gefunden habe (z. B. den Schmelzpunkt 70° höher als den von Loir angegebenen). Jedenfalls hat man doch augenscheinlich auf diese und andere ähnliche, dann und wann später erhaltene Schwefelverbindungen kein weiteres Gewicht gelegt, indem man sie, ohne irgend eine nähere Prüfung anzustellen, als zufällige, rein moleculare Additionsprodukte betrachtet hat, bei denen von atomistischer Bindung nicht die Rede ist.

Wie es bei den Ammoniakverbindungen am besten geschieht, habe ich die Anwendung des Platins in Form von Kaliumplatinchlorür am vortheilhaftesten gefunden. Beim Schütteln der Lösung mit einer nach 2 Mol. genau abgewogenen Menge Aethylsulfid wird die gesuchte Verbindung als eine gelbe, schwere Fällung erhalten, nach der Gleichung ($Ae = C_2H_5$):

$$PtCl_2 + 2SAe_2 = Pt(SAe_2)_2 . Cl_2.$$

Dieses Chlorid hat mir als Ausgangspunkt gedient für verschiedene daraus dargestellte Verbindungen des fraglichen Radicals.

In Analogie mit den Namen Platosammin und Platosäthylammin für die entsprechenden Stickstoffradicale $Pt(NH_3)_2$ und $Pt(NAe_3)_2$ soll das schwefelhaltige Radical $Pt(SAe_2)_2$ (oder $PtS_2C_8H_{20}$) als Platosäthylsulfin bezeichnet werden.

Wie das Chlorid sind die Haloïdverbindungen überhaupt in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht, schwieriger in Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 87, 371.

äusserst leicht in Chloroform löslich; sie sind schön gefärbt, entweder, wie das Chlorid, gelb oder, wie das Jodid, roth. Sie krystallisiren am besten aus Alkohol oder Schwefelkohlenstoff, verändern sich wenigstens nicht merkbar in der Luft, was den oben genannten Andeutungen Loir's zu widersprechen scheint. Dass die Beständigkeit keine geringe ist, wird am deutlichsten dadurch bewiesen, dass ich, was allerdings sehr bemerkenswerth ist, bei vorsichtigem Erhitzen im Kolben das etwa 44 pCt. Platin enthaltende Chlorid zum Theil mit dem Aussehen nach unveränderten Eigenschaften (Farbe, Löslichkeit in Alkohol u. s. w.) sublimirt erhalten habe. Natürlich muss in Folge hiervon die Platinbestimmung mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden. Dass durch stärkeres Erhitzen vollständige Zersetzung folgt, ist kaum nöthig zu bemerken.

Die Sauerstoffsalze sind äusserst leicht löslich in Wasser. Von den Salzen der gewöhnlichen Säuren habe ich daraus nur das Sulfat $Pt(SAe_2)_2SO_4 + 7H_2O$ in deutlich ausgebildeten, grossen Krystallen erhalten. Das Nitrat und das Phosphat trocknen über Schwefelsäure zu einer syrupartigen, sehr dicken Flüssigkeit ein.[1]) Eine bemerkenswerthe Ausnahme macht das Nitrit, das in Schwerlöslichkeit an die Haloïdsalze erinnert, aber doch durch seine schneeweissen, kleinen Krystalle sich von denselben unterscheidet.

---

[1]) Doch können bei verschiedenen Darstellungsweisen die Eigenschaften mehr oder weniger variiren, und so z. B. das Nitrat, aus Alkohollösung des Chlorids bereitet, auch in Krystallen auftreten, während es, aus der wässrigen Lösung des Chlorids dargestellt, sich, wie oben beschrieben, verhält. Es gehört aber dies zu den erst im Folgenden berührten Isomeriefragen.

Es ist mir hierbei eine angenehme Pflicht zu erwähnen, dass nach Privatmittheilung von S. M. Jörgensen in Kopenhagen einige der fraglichen Verbindungen, nämlich neben dem Chloride das Jodid, ein Hyperjodid und ein krystallinisches Nitrat schon vor ziemlich langer Zeit von ihm dargestellt worden sind, ohne dass er doch die Versuche weiter ausführte. Weil Jörgensen zu den wenigen Chemikern gehört, welche meine Ansichten über die Metallammoniake völlig theilen, so kann dies nur um so mehr für die allgemeine Berechtigung meiner Auffassung sprechen.

Die freie Base ist in Wasser leicht löslich mit alkalischer Reaction. Ueber das freie Radical kann ich noch nichts Bestimmtes sagen.

Wie es mir vor längerer Zeit[1]) nachzuweisen glückte, dass nicht nur die Platosammine, sondern auch die meiner Ansicht nach völlig entsprechenden Platocyanide und Platonitrite ohne Störung des molecularen Zusammenhanges direct Cl_2, Br_2 u. s. w. aufnehmen können, indem das bivalente „Platosum" zum tetravalenten „Platinicum" übergeführt wird, so lassen sich auch hier sehr leicht die entsprechenden Verbindungen des Platinäthylsulfins, $\overset{IV}{Pt}(SAe_2)_2$ darstellen. So z. B. das Chlorochlorid, $Cl_2Pt(SAe_2)_2.Cl_2$, der Analyse nach die Verbindung Loir's, gelb, das Bromochlorid, $Br_2Pt(SAe_2)_2.Cl_2$, roth u. s. w. Dieselben sind schwieriger löslich, auch in den kräftigsten Lösungsmitteln, als die entsprechenden Platosumverbindungen, weshalb auch die Krystalle gewöhnlich sehr klein erhalten werden.

Von den Sauerstoffsalzen scheinen dergleichen Additionsprodukte kaum erhalten werden zu können, weil bei der Reaction die Säure zu leicht abgeschieden wird. Z. B. aus dem Platosulfate mit Brom ist wenigstens das Hauptprodukt das intensiv rothe Bromobromid.

Die nähere Beschreibung von den Eigenschaften und Darstellungsmethoden dieser verschiedenen Verbindungen, so wie die analytischen Belege, zu einer späteren Gelegenheit verschiebend, will ich nur über die Ergebnisse meiner Versuche, die der Platodiamminbase entsprechende Disulfinbase darzustellen, noch einige Worte anführen. Wohl sind sie insofern ohne Erfolg geblieben, dass sich diese Verbindung allzu unbeständig gezeigt hat, um mit einiger Sicherheit isolirt werden zu können. Doch sind Resultate gewonnen, welche ohne Rücksicht darauf, dass sie an und für sich nicht ohne Interesse sind, wenigstens die Möglichkeit ihrer Existenz über jeden Zweifel zu heben scheinen.

Wird das Platosulfinchlorid, unter Umschütteln mit ziemlich viel Wasser, mit noch 2 Mol. Aethylsulfid behan-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 2, 202.

delt, so geht es unter Aufnahme des Sulfids in eine halbfeste schmierige Masse über. Etwa 24 Stunden sich selbst überlassen, vermindert sich diese mehr und mehr, und schliesslich ist, mit Ausnahme eines leichten gelb gefärbten Oeles, das auf der Oberfläche schwimmt, Alles in eine ganz klare, schwach gelbliche Lösung übergeführt. Dieser merkwürdige Vorgang der Lösung ist mir in Manchem noch unbegreiflich. Das Oel ist Schwefeläthyl zu etwa derselben Menge, wie das eben zugesetzte. Wird die davon abgeschiedene, klare Lösung in offener Schale ruhig stehen gelassen, so scheidet sich nach und nach das Gelöste in gelblichen Krystallkrusten ab, die, wenn sie auf den Boden gefallen sind, durch neue ersetzt werden, bis zuletzt die Flüssigkeit nur Wasser enthält. Das so Ausgefällte ist natürlich nicht das gesuchte Tetrasulfin, sondern der analytischen Zusammensetzung nach dasselbe, wie das von Anfang angewandte Sulfinchlorid mit $2\,SAe_2$, aber in den Eigenschaften wesentlich verändert. Ich will der Kürze wegen das zuerst erhaltene α-Chlorid, das sodann veränderte β-Chlorid nennen.

	α-Chlorid.	β-Chlorid.
Farbe:	hochgelb	bleichgelb.
Krystalle:	kurze Prismen	grosse, dünne Tafeln.
Schmelzpunkt:	81°	106°

Ich fand keinen Ausweg, diese eigenthümlichen Verhältnisse in irgend einer anderen Weise zu erklären, als durch die Annahme von folgenden, nach einander eintretenden Reactionen.

Immer von der Voraussetzung ausgehend, dass, insofern die an und für sich so verschiedene Natur der beiden Grundstoffe es zugeben kann, die in Rede stehenden Schwefelverbindungen mit den entsprechenden, besser bekannten Stickstoffverbindungen ein übereinstimmendes Verhalten zeigen müssen, fand ich mich zu der Annahme berechtigt, dass auch die Reactionen von Anfang an in ähnlicher Weise verlaufen. Der Einfluss des Platins auf Steigerung der Fähigkeit des mehrwerthigen Stickstoffs, unter Entstehung eines noch kräftiger wirkenden positiven Radicals, an sich selbst gebun-

den (gepaart) aufzutreten, könnte sich in derselben Weise auch beim vierwerthigen Schwefel geltend machen.

Wir wissen also, dass beim Behandeln einer Lösung von Platochlorkalium mit Ammoniak im ersten Stadium Peyrone's Chlorid entsteht, das ich ohne Bedenken als Platosemidiammin nach der Formel: $Pt\begin{matrix}NH_3 . NH_3 . Cl\\Cl\end{matrix}$ und nicht $Pt\begin{matrix}NH_3 . Cl\\NH_3 . Cl\end{matrix}$ bezeichne.

Die ursprüngliche Reaction wäre also hiernach näher als oben durch folgende Gleichung bestimmt:

1) $$PtCl_2 + 2SAe_2 = Pt\begin{matrix}SAe_2 . SAe_2 . Cl\\Cl\end{matrix}$$

Platosemidiäthylsulfinchlorid = α-Chlorid.

Wird Peyrone's Chlorid mit mehr Ammoniak behandelt, so entsteht das Chlorid des gewöhnlichen Reiset'schen Platodiammins: $Pt\begin{matrix}NH_3 . NH_3 . Cl\\NH_3 . NH_3 . Cl\end{matrix}'$.

Durch Einwirkung von noch 2 Mol. SAe_2 würde also die Reaction eintreten:

2) $$Pt\begin{matrix}SAe_2 . SAe_2 . Cl\\Cl\end{matrix} + 2SAe_2 = Pt\begin{matrix}SAe_2 . SAe_2 . Cl\\SAe_2 . SAe_2 . Cl\end{matrix}'$$

Platodiäthylsulfinchlorid.

Durch Erhitzen von Reiset's Chlorid werden $2NH_3$ entfernt, und man erhält also das Chlorid von Reiset's zweiter Basis oder das Platosamminchlorid: $Pt\begin{matrix}NH_3 . Cl\\NH_3 . Cl\end{matrix}'$.

Es zeigt sich, dass beim Schwefel diese Reaction ungemein leichter und schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht. Die Abscheidung von Schwefeläthyl kann demnach durch die Gleichung:

3) $$Pt\begin{matrix}SAe_2 . SAe_2 . Cl\\SAe_2 . SAe_2 . Cl\end{matrix} - 2SAe_2 = Pt\begin{matrix}SAe_2 . Cl\\SAe_2 . Cl\end{matrix}'$$

Platosäthylsulfinchlorid = β-Chlorid

ausgedrückt werden.

Dieser Name wäre also im Vorigen weniger richtig dem zuerst erhaltenen Produkte (dem α-Chloride) gegeben.

Es giebt, musste ich mir ferner denken, eine Möglichkeit, experimentell den Beweis zu erbringen, ob diese Auffassung wirklich berechtigt sei oder nicht, und zwar in derselben Weise, wie Williamson über die Richtigkeit seiner Aethertheorie entschied: nämlich durch Anwendung der Schwefelverbindungen verschiedener Alkoholradicale.

Wenn also z. B. in zweiter Linie 2 Mol. Methylsulfid (Me = CH_3) statt Aethylsulfid zugeführt werden, würden folgende Gleichungen gelten:

1) $$PtCl_2 + 2SAe_2 = Pt\begin{matrix}SAe_2 . SAe_2 . Cl\\ Cl\end{matrix}.$$

2) $$Pt\begin{matrix}SAe_2 . SAe_2 . Cl\\ Cl\end{matrix} + 2SMe_2 = Pt\begin{matrix}SAe_2 . SAe_2 . Cl\\ SMe_2 . SMe_2 . Cl\end{matrix}.$$

3) $$Pt\begin{matrix}SAe_2 . SAe_2 . Cl\\ SMe_2 . SMe_2 . Cl\end{matrix} - (SAe_2 + SMe_2) = Pt\begin{matrix}SAe_2 . Cl\\ SMe_2 . Cl\end{matrix}.$$

Es muss jedenfalls ganz natürlich scheinen, dass, was einmal am Platin gebunden ist, mit besonderer Stärke daran festgehalten bleibt. Die Absonderung von Alkylsulfid wird gewiss den an ein anderes Schwefelatom gebundenen Theil treffen. Der vierwerthige Schwefel hat nur in geringem Grade das für den sonst so nahe verwandten Kohlenstoff so eigenthümliche Vermögen, sich mit sich selbst zu paaren. Dass andererseits von Anfang an die eine Platosumvalenz beziehungsweise schwieriger der vormaligen Bindung an Chlor entrückt wird, so dass sich ein Semidisulfin statt des einfachen Sulfins bildet, steht in keiner Weise vereinzelt da. Beim Quecksilber z. B., von welchem wir, was sonst sehr ungewöhnlich ist, keine Diammine kennen und also noch weniger die Disulfine zu erwarten haben, scheint sogar das Semisulfin, $Hg\begin{matrix}SAe_2 . Cl\\ Cl\end{matrix}$, das allein darstellbare zu sein. Es möchte kaum zu bezweifeln sein, dass auch die Angriffspunkte der zweiwerthigen Metalle eine, wie man sich ausdrücken kann, auf Polarität beruhende Verschiedenheit zeigen können.

Das Resultat wäre also bei den gegebenen Voraus-

setzungen im fraglichen Falle ein Platosäthylmethylsulfinchlorid.

In derselben Weise sollte mit Propylsulfid, in zweiter Linie angewandt, das entsprechende Platosäthylpropylsulfinchlorid entstehen.

Ich habe beide Versuche ausgeführt und unter ganz ähnlichen Umständen (vollständige Lösung u. s. w.) Produkte erhalten, die ohne Zweifel das sind, was sie nach den oben erwähnten Voraussetzungen sein sollen. Dass in den erhaltenen Verbindungen, wie in dem als dickes Oel auftretenden Aethylpropylsulfinchloride, nichts als Gemische vorliegen sollten, dazu ist gar kein Grund vorhanden.

Im Zusammenhang hiermit mag bemerkt werden, dass bei Anwendung von Amylsulfid eine ganz andere Reaction eintritt, indem, unter durchgreifender Veränderung des Ganzen, statt des zu erwartenden Sulfins fast ausschliesslich ein Derivat des Schwefelwasserstoffs, nämlich das gelbe, völlig unlösliche Platoschwefelamyl, $Pt\begin{matrix}SC_5H_{11}\\SC_5H_{11}\end{matrix}$, das mit den jetzt in Rede stehenden Körpern gar nichts zu thun hat, gebildet wird.

Diese ihrerseits ganz eigenthümliche Reaction kann nur unter gleichzeitigem Freiwerden von Aethylsulfid und Amylchlorid vor sich gehen, wie aus folgender Gleichung erhellt ($A = C_5H_{11}$):

$$Pt\begin{matrix}\overset{IV}{S}Ae_2 . \overset{IV}{S}Ae_2 . Cl\\Cl\end{matrix} + 2A\overset{II}{S}A = Pt\begin{matrix}\overset{II}{S}A\\SA\end{matrix} + 2ACl + 2\overset{II}{S}Ae_2.$$

Bemerkenswerth ist hierbei jedenfalls, dass das eine Amyl des Sulfides in derselben Weise losgelöst wird, wie sonst der Wasserstoff im Merkaptane oder im Schwefelwasserstoffe selbst. Andererseits liegt der an und für sich nicht uninteressante Fall vor, dass der zweiwerthige Schwefel den an dem Metalle gebundenen vierwerthigen Schwefel unmittelbar austreibt.

Hieraus folgt, dass nicht alle Alkoholradikale gleich dankbares Material für Arbeiten in der fraglichen Richtung abgeben. Vielleicht ist mit dem Amyl die Grenze erreicht

worden. Das Butyl scheint noch fast ebenso, wie Aethyl und Propyl, geeignet zu sein, Sulfine zu bilden. Sehr merklich ist aber, dass die Tendenz zu der für das Amyl so vorzüglich bezeichnenden Reaction ebenfalls, wenn auch nicht in demselben Grade oder in derselben Weise, bei dem einfachst zusammengesetzten oder dem Methylradikale hervortritt. So wirkt z. B. Methylsulfid auf trockenes Platinchlorür zum grossen Theil so ein, dass, augenscheinlich nach der Formel: $PtCl_2 + 2MeSMe = Pt\begin{matrix}SMe\\SMe\end{matrix} + 2MeCl$, unter zischender Gasentbindung ein unlöslicher gelber Körper entsteht, was das früher (S. 190) in Bezug auf das Methyl angeführte näher erklärt.

Mittlerweile geht aus dem oben angeführten hinreichend hervor, dass sich hiermit eine grosse Menge von Körpern zum näheren Studium darbieten, indem nicht nur das Aethylradikal ganz oder theilweise gegen andere Alkoholradikale ausgetauscht, sondern auch die für das Ganze grundlegende Stellung des Platins von anderen Metallen übernommen werden kann. Durch grössere Beständigkeit werden sich wohl doch nur wenige auszeichnen. So hatte ich die Hoffnung gehegt, in dieser Weise eine bequeme Methode zur Atomgewichtsbestimmung des Goldes zu gewinnen. Die hübschen, farblosen Goldsulfinchloride haben sich aber gar zu unbeständig gezeigt, um zu diesem Zwecke dienen zu zu können. Am meisten wäre allerdings von den übrigen Gliedern der Platingruppe zu erwarten. Von ganz besonderem Interesse wäre es ohne Frage das Rhodiummetall, als in Bezug auf die Stickstoffbasen dem Kobalt entsprechend, in fraglicher Hinsicht etwas näher zu studiren.

Durch einen ganz vorläufigen Versuch, wozu ich durch Güte Prof. Jörgensen's das Material erhielt, habe ich mich wenigstens überzeugt, dass sich wirklich die Aehnlichkeit mit Platin auch hierin bewährt, wenn auch, wie es zu erwarten war, die Bildung des Sulfines schwieriger verläuft. Die Farbe des Chlorides ist gelblich roth. Von Kobalt selbst ein Aethylsulfin darzustellen ist mir bis jetzt unmöglich gewesen. Das Rhodium muss also zum Vergleich mit

den Stickstoffbasen dieser Gruppe an dessen Stelle fungiren.[1]) Zur Erreichung des nächsten Zweckes meiner Versuche, d. h. eines neuen Beispieles der zahlreichen Körper, deren Bildung darauf beruht, dass ein Element von einer niederen Sättigungsstufe zu der nächst höheren übergeht, wären doch schon die Platinverbindungen an und für sich hinreichend.

Eine besonders interessante Körperklasse werden ferner die gemischten Stickstoff- und Schwefelbasen, welche zugleich Ammine und Sulfine sind, abgeben. Vielleicht wird sich bei ihrer genaueren Untersuchung auch eine Gelegenheit bieten, die beiden Angriffspunkte des Platosums in Bezug auf ihre Stellung zu einander genauer, als es früher möglich war, zu studiren. Dass die beiden des Platinicums ganz anders als diese wirken, ist uns schon lange hinreichend bekannt. Dass solche Körper existiren, ist übrigens meinerseits mehr als eine blosse Annahme. Mit den Darstellungsmethoden solcher glaube ich nach verschiedenen Versuchen schon völlig im Klaren zu sein.

Schliesslich braucht kaum bemerkt zu werden, dass sich zuletzt der Schwefel auch durch andere Elemente der Schwefelgruppe ganz oder theilweise ersetzen lassen muss. Darauf hinzielende Versuche habe ich bis jetzt nur vorbereitet.

In jedem Falle wird aus dem Mitgetheilten hervorgehen, dass hiermit ein neuer kräftiger Beweis für die Vierwerthigkeit des Schwefels gewonnen worden ist.

Lund, den 18. Januar 1883.

---

[1]) Sehr wahrscheinlich ist auch, dass nur beim Rhodium nähere Uebereinstimmung mit den besser bekannten Stickstoffbasen mit 10 und 12 NH_3 zu erwarten sei, während Kobalt wegen der schwächeren Bindung vielleicht weder Tri- noch Disulfine giebt und also bei 4 oder 6 SAe_2 stehen bleiben möchte.

Beiträge zur Kenntniss der Aethylenäther der Nitrophenole und der Oxybenzoësäuren;

von

Dr. Edmund Wagner.

Aus den von A. Weddige über die Aethylenäther der Nitrophenole angestellten Untersuchungen[1]) ergiebt sich, dass durch Einwirkung von Aethylenbromid auf die Natriumsalze der Mononitrophenole, je nach der Menge des angewendeten Salzes, zwei verschiedene Körper entstehen; einmal die bereits ausführlich beschriebenen bromhaltigen Verbindungen, Abkömmlinge des Glycolbromhydrins, von der Zusammensetzung: $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\Br\end{cases}$, sodann die ätherartigen Verbindungen: $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$. Ich habe es nun unternommen, die nur flüchtig beschriebenen und Aethylendinitrophenyläther genannten Verbindungen der zweiten Art eingehender zu studiren, mit besonderer Berücksichtigung der aus diesen Nitroverbindungen entstehenden Basen, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}$, da es nicht ausgeschlossen war, dass die letzteren interessante condensirte Produkte liefern konnten.

Im Laufe der Untersuchung hat sich nun ergeben, dass die von mir studirten Körper keine sog. Anhydroprodukte zu bilden vermögen; dagegen ist eine Reihe neuer Verbindungen dargestellt worden, deren Beschreibung den Inhalt der vorliegenden Abhandlung bildet. Hierher gehören die bereits angedeuteten, mit stark basischen Eigenschaften begabten Aethylendiamidophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}$; ferner eine, ebenfalls in den Bereich meiner Untersuchung gezogene Reihe isomerer Aether, von der Zusammensetzung: $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$[2]), welche aus den Bromäthylen-

[1]) Weddige, dies. Journ. [2] **21**, 127 u. [2] **24**, 246 u. 254.

[2]) Weddige, dies. Journ. [2] **24**, 256.

nitrophenyläthern, $C_2H_4\begin{cases}Br\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$, und den Kaliumsalzen des Salicylsäureäthers und Paraoxybenzoësäureäthers nach folgender Gleichung entstehen:

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\Br\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}OK\\CO_2C_2H_5\end{cases} = C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases} + KBr.$$

I. Aethylendiamidophenyläther und Salze derselben.

a) Aethylendinitrophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$.

Als Ausgangspunkt zu den folgenden Versuchen haben mir, wie bereits erwähnt, die Aethylendinitrophenyläther gedient, welche durch Erhitzen von 2 Mol. Nitrophenolnatrium und 1 Mol. Aethylenbromid im geschlossenen Rohre auf 140° gewonnen werden. Als Nebenprodukt tritt in geringer Menge leicht löslicher Bromäthylennitrophenyläther auf. Dieselben Körper entstehen auch beim Kochen gleicher Moleküle genannter Reagentien in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler. Sie bleiben nach beendeter Reaction, als in Alkohol schwer lösliche Substanzen, beim Filtriren des Produkts, neben dem ausgeschiedenen Bromnatrium krystallinisch zurück.[1])

Die in Alkohol unlösliche Masse wird fein zerrieben und so lange mit kaltem Wasser behandelt, bis alles Bromnatrium entfernt ist, und dann durch Auskochen der zurückbleibenden Substanz mit 90 % Alkohol noch geringe Mengen anhängenden Bromäthers weggenommen. Nach dem Trocknen zwischen Papier bleibt eine weisse pulverige Masse zurück, die fast rein ist und direct durch Zinn und Salzsäure in die Amidoverbindung verwandelt werden kann. — Von den Aethylendinitrophenyläthern entsteht die Metaverbindung am schnellsten, während die Orthoverbindung die längste Zeit zu ihrer Bildung beansprucht. Die von mir untersuchten Aethylendinitrophenyläther sind schwer löslich in Benzol,

[1]) Dies. Journ. [2] **24**, 246.

fast unlöslich in kaltem Alkohol, und bilden kleine, gelblichweisse dicke Prismen.

Der Aethylendiorthonitrophenyläther schmilzt bei 163°.
Der Aethylendimetanitrophenyläther „ „ 139°.
Der Aethylendiparanitrophenyläther „ „ 143°.

Aethylendiorthoamidophenyläther,

$$C_{14}H_{16}N_2O_2 = C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}.$$

Der gereinigte, fein gepulverte Aethylendiorthonitrophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$, wird in einem geräumigen Kolben mit etwa der doppelten Menge Zinn und so viel concentrirter Salzsäure gemengt, dass ein Brei entsteht. In der Kälte ist nur eine schwache Einwirkung bemerkbar, beim Erwärmen über freiem Feuer beginnt eine lebhafte, sehr bald wieder schwächer werdende Reaction, die dann durch vorsichtiges Erhitzen und fortwährendes Umschütteln zu unterstützen ist. 50 Grm. Nitroverbindung waren gewöhnlich in 40—60 Minuten völlig gelöst. Das gebildete Zinndoppelsalz scheidet sich beim Erkalten in grossen, harnstoffähnlichen, farblosen Krystallen aus. Dasselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich aber leicht in heissem, etwas salzsäurehaltigem Wasser auf. Von dieser Lösung wird der grösste Theil der Salzsäure über freiem Feuer abgeraucht, darauf mit warmem Wasser verdünnt und das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das gebildete Schwefelzinn muss sehr sorgfältig mit heissem Wasser ausgewaschen werden, da es hartnäckig einen Theil der salzsauren Base zurückhält. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte, farblose, saure Flüssigkeit enthält den salzsauren Aethylendiorthoamidophenyläther gelöst und ist sehr rasch zu concentriren, da sonst beträchtlich viel von dem Produkt durch Oxydation verloren geht. Aus der eingeengten, stets dunkel gefärbten, stark sauren Lösung krystallisiren beim Erkalten lange, graue, büschelförmig gruppirte platte Nadeln des salzsauren Salzes aus. Die Flüssigkeit wird zur Neutralisation freier Salzsäure

noch warm mit concentrirter Natronlauge versetzt, und darauf die Base durch kohlensaures Natron gefällt. Der flockige, farblose Niederschlag färbt sich schnell fleischfarben oder bräunlich; er wird nach dem Erkalten auf einem Saugfilter gesammelt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Zwischen einer dicken Lage Fliesspapier oder auf Gypsplatten kann derselbe leicht getrocknet werden. Aus dem trocknen, pulverigen, lockeren Rohprodukte erhält man durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol die Base leicht rein. In der dunkelbraunen Mutterlauge befindet sich nur noch wenig Base gelöst.

Der Aethylendiorthoamidophenyläther krystallisirt aus heissem Alkohol und aus heissem Wasser in weissen, in der Regel etwas röthlich oder bräunlich gefärbten, rhombischen Täfelchen oder Blättchen, von lebhaftem Glasglanz, welche sich fettig anfühlen und bei 128° schmelzen. Die Base ist in kaltem Wasser unlöslich, etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich dagegen in Aether, Chloroform, Alkohol und Benzol; sie ist zweisäurig und löst sich leicht in Säuren unter Bildung gut krystallisirender Salze. Concentrirte Schwefelsäure nimmt sie mit blauschwarzer Farbe auf, welche beim Erwärmen in schmutzig-violett übergeht. Eisenchlorid bewirkt eine sepiabraune Färbung, während dichromsaures Kali und einige Tropfen conc. Salzsäure eine tief braunrothe Farbe hervorrufen. Die Analyse des aus Alkohol umkrystallisirten Körpers gab folgende Zahlen:

0,2825 Grm. Subst. gaben 0,710 Grm. CO_2 und 0,1685 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{14}	168	68,85	68,53
H_{18}	16	6,55	6,62
N_2	28	11,47	—
O_2	32	13,13	—
	244	100,00	

Salzsaurer Aethylendiorthoamidophenyläther,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2.HCl\\OC_6H_4NH_2.HCl\end{cases}+2H_2O.$$

Derselbe wird rein gewonnen durch Auflösen der Base in warmer verdünnter Salzsäure; beim Erkalten krystallisirt

er daraus in silbergrauen glänzenden, büschelförmig vereinigten, flachen Nadeln, die, wenn sie nicht schnell von der Mutterlauge befreit, durch den Sauerstoff der Luft dunkel und unansehnlich werden. Ueber Kalk verlor das zwischen Papier getrocknete Salz nichts an Gewicht. In der wässerigen Lösung dieses Salzes brachte Platinchlorid einen goldgelben Niederschlag glänzender Krystallflitter hervor, der bald schmutzig wurde und durch siedendes Wasser eine krapprothe Farbe und flockige Beschaffenheit annahm.

0,6425 Grm. salzsaures Salz verloren bei 80° 100° = 0,0653 Grm. an Gewicht, entsprechend 10,16 % H_2O. Zur Chlorbestimmung wurde das wasserhaltige salzsaure Salz durch Kochen mit Ammoniak zerlegt, die Flüssigkeit von der Base abfiltrirt und aus dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat das Chlor als AgCl gefällt.

0,3852 Grm. Salz gaben auf diese Weise 0,3123 Grm. AgCl = 20,06 % Cl.

	Berechnet für $C_2H_4(OC_6H_4NH_2.HCl)_2+2H_2O$.	Gefunden.
$2H_2O$	10,10	10,16
Cl_2	20,11	20,06

Zwischen 110° und 150° sublimirt etwas der Verbindung unter Ausgabe von Salzsäure in farblosen, wolligen Nädelchen, der grösste Theil der Substanz wird dabei total zerstört. Die übrigen Salze des Aethylendiorthoamidophenyläthers werden sämmtlich durch Auflösen der Base in den betreffenden erwärmten Säuren gewonnen; aus den dunkel gefärbten Lösungen krystallisiren die Salze beim Erkalten aus.

Das essigsaure Salz ist so leicht löslich in Wasser, dass es aus der höchst concentrirten Lösung erst nach dem Ueberschichten mit absolutem Alkohol in braunen, dicken Täfelchen erhalten werden kann. Das salpetersaure Salz krystallisirt in farblosen, breiten, glänzenden Blättern, die nach kurzer Zeit tief dunkelgrau werden. In kaltem Wasser ist es schwerer löslich, als das chlorwasserstoffsaure Salz.

Das schwefelsaure Salz, von allen Salzen am schwersten in Wasser löslich, scheidet sich aus der noch heissen Lösung in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen aus, die ebenfalls rasch nachdunkeln. Das oxalsaure Salz bildet farblose, sternförmig gruppirte Nadeln, von schwachem Atlasglanz,

die sich schnell röthen, an der Luft zerfallen und in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Diacetyläthylendiorthoamidophenyläther,

$$C_{14}H_{14}O_2N_2(C_2H_3O)_2.$$

Die Einwirkung wasserfreier Essigsäure auf den Aethylendiorthoamidophenyläther wurde untersucht, da die voraussichtlich entstehende Monoacetylverbindung:

$$C_{14}H_{15}O_2N_2(C_2H_3O)$$

möglicherweise durch trockene Destillation unter Wasserabspaltung in die Verbindung $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH\\OC_6H_4N\end{cases}C_2H_3$ übergehen konnte. — Zur Darstellung der Monoacetylverbindung erhitzte ich daher gleiche Moleküle Aethylendiorthoamidophenyläther und Eisessig mehrere Stunden im Oelbade auf 170°; der grösste Theil der Orthobase hatte sich der Einwirkung der Essigsäure entzogen und konnte durch kochenden Alkohol entfernt werden; es blieb eine geringe Menge einer harten grauen Substanz, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich war und nur etwas von heissem Cumol gelöst wurde. Aus diesem scheidet sich die Substanz in grauen verfilzten, mikroskopischen Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 226° liegt. Derselbe Körper entsteht in reichlicher Menge, ohne Nebenprodukte, durch Erhitzen gleicher Theile der Orthobase mit Eisessig bei 160° innerhalb weniger Stunden. Durch siedenden Alkohol wird aus dem Rohprodukt unveränderte Base und der grösste Theil des überschüssigen Eisessigs weggenommen, und die letzten Spuren der Essigsäure durch Waschen mit verdünnter Sodalösung entfernt. Von heissem Anilin wird die gereinigte Substanz leicht gelöst und beim Erkalten wieder in den oben erwähnten, zarten, bei 226° schmelzenden Nädelchen abgeschieden. Die durch die Analyse gewonnenen Zahlen stimmen nicht auf die Mono-, sondern auf die Diacetylverbindung des Aethylendiorthoamidophenyläthers:

I. 0,2265 Grm. Subst. (aus Cumol) gaben 0,5487 Grm. CO_2 und 0,1285 Grm. H_2O.

II. 0,2347 Grm. Subst. (aus Anilin) gaben 0,5685 Grm. CO_2 und 0,136 Grm. H_2O.

	Berechnet für Mono-		Diacetylverbindungen.		Gefunden.	
C_{16}	192	67,13	C_{18}	216	65,86	66,06	66,04
H_{18}	18	6,29	H_{20}	20	6,09	6,31	6,43
N_2	28	9,79	N_2	28	8,53	—	—
O_3	48	16,79	O_4	64	19,52	—	—
	286	100,00		328	100,00		

Da unter den eben beschriebenen Verhältnissen stets nur der Diacetyläthylendiorthoamidophenyläther erhalten werden konnte, so wurde versucht, die Monoacetylverbindung aus der Base und Essigsäureanhydrid zu gewinnen. Der Process musste dann nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases} + \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\Big\}O = C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH(C_2H_3O)\\OC_6H_4NH_2\end{cases} + CH_3COOH.$$

1 Mol. Essigsäureanhydrid wurde daher zu 1 Mol. fein zerriebener Orthobase tropfenweise unter fortwährendem Verreiben der Substanzen hinzugefügt. Jeder Tropfen bewirkte ein Zischen und eine lebhafte Erwärmung, wobei der stechende Geruch des Eisessigs auftrat. Nach beendigter Reaction erwärmte ich die Masse unter beständigem Rühren bis zur beginnenden Erweichung. Aus der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrenden, graubraunen harten Masse zog siedender Alkohol viel unveränderte Base aus, das ungelöst Zurückbleibende hatte den Schmelzpunkt 226° und sonst alle Eigenschaften der im Vorigen erwähnten Diacetylverbindung. Die Analyse der aus Anilin umkrystallisirten Substanz gab Zahlen, die der Diacetylverbindung entsprachen:

0,2345 Grm. Subst. lieferten 0,5643 Grm. CO_2 und 0,1355 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_2N_2(C_2H_3O)_2$.		Gefunden.
C_{18}	216	65,86	65,63
H_{20}	20	6,09	6,39
N_2	28	19,52	—
O_4	64	8,53	—
	328	100,00	

Acetylchlorid wirkte kaum auf die Base ein. Die auf verschiedene Weise erhaltene Diacetylverbindung wurde der trocknen Destillation unterworfen; es ging bei hoher, über 320° liegender und sehr rasch steigender Temperatur ein dunkelgelbes Oel über, das in der Vorlage zum Theil krystallinisch erstarrte, während in der Retorte eine blasige, stark nach Ammoniak riechende Kohle zurückblieb. Das Destillat hatte einen lange anhaftenden, widerlichen, brenzlichen Geruch und schwach basische Eigenschaften. Der feste Theil des Destillates wurde vom Oel abfiltrirt, zwischen Gypsplatten und Fliesspapier abgepresst und dann mit kochendem Alkohol behandelt. In demselben löste sich fast alles bis auf eine geringe Menge bei 226° schmelzender Diacetylverbindung; aus der braunen alkoholischen Lösung krystallisirten braune, glänzende Täfelchen, von stark basischen Eigenschaften, die durch den Schmelzpunkt 128° und durch eine Analyse als die Base $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}$ erkannt wurden. — Das brenzlich riechende, leicht bewegliche Oel lieferte bei der Destillation Wasser, Essigsäure und von 320° an, bei fortwährendem Steigen des Quecksilberfadens ein penetrant riechendes, gelbbraunes Oel, aus welchem, da es zu hoch siedete und sich weiter zu zersetzen schien, keine reine Verbindung erhalten werden konnte.

Da die Versuche, aus der Acetylverbindung des Aethylendiorthoamidophenyläthers ein sog. Anhydroprodukt darzustellen, durchaus fehlschlugen, so wurde zur Gewinnung eines solchen die Einwirkung von Bittermandelöl auf die Base und deren salzsaures Salz untersucht. Die Versuche ergaben jedoch nur negative Resultate, weil die Base kaum von Benzaldehyd angegriffen wurde.

Aethylendiparaamidophenyläther,

$$C_{14}H_{16}N_2O_6 = C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}.$$

Derselbe wird erhalten durch Reduction des Aethylendiparanitrophenyläthers mit Zinn und Salzsäure, Zersetzen des Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff und Abschei-

dung der Base aus dem chlorwasserstoffsauren Salze durch kohlensaures Natron. Die Base wird, nach dem Trocknen zwischen Papier, durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht rein gewonnen. Sie stellt ein lockeres Haufwerk farbloser, wenig glänzender, bei 168°—172° schmelzender Nädelchen dar, die sich an der Luft bald braun oder röthlich färben. Bisweilen schiesst die Substanz aus der alkoholischen Lösung in zolllangen, dünnen und stark lichtbrechenden Prismen an. Aus heissem Wasser, welches die Base etwas löst, kann sie in schneeweissen, an der Luft rasch dunkelnden, zarten Kryställchen erhalten werden. In heissem Benzol ist die Verbindung leicht löslich, schwer dagegen in Aether und Chloroform und ganz unlöslich in kaltem Wasser. Eisenchlorid färbt die geringsten Spuren dieser Base schön kirschroth, chromsaures Kali und wenige Tropfen concentrirter Salzsäure erzeugen eine prächtig blauviolette Färbung, die durch mehr Salzsäure in ein tiefes Blau verwandelt wird. Dieselben Farbenreactionen bewirkt eine Lösung von rothem Blutlaugensalz in verdünnter Salzsäure. Chlorkalklösung giebt mit der Base mehr blaue und trübere Farben. In concentrirter Schwefelsäure ist die Substanz mit indigblauer, auch in der Wärme beständiger Farbe löslich. Braunstein und verdünnte Schwefelsäure oxydiren die Base schon in der Kälte, wobei ein deutlicher Geruch nach Chinon auftritt; beim Erwärmen erfolgt starkes Schäumen, während mit den Wasserdämpfen nur Chinon übergeht, welches sich im Hals der Retorte in schönen gelben Nadeln ansetzt. Die zurückbleibenden Produkte konnten nicht von einander getrennt werden; es waren meist braune amorphe, unbeständige Körper.

Bei der Verbrennung der mehrmals aus Alkohol umkrystallisirten und bei 169°—172° schmelzenden Base gaben 0,386 Grm. derselben 0,969 Grm. CO_2 und 0,2305 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{14}	168	68,85	68,43
H_{16}	16	6,55	6,61
N_2	28	11,47	—
O_2	32	13,13	—
	244	100,00	

Salze des Aethylendiparaamidophenyläthers.

Der Aethylendiparaamidophenyläther löst sich leicht in kalten concentrirten Säuren, in verdünnten dagegen erst beim Erwärmen. Die Salze krystallisiren gut, sind an sich farblos und werden an der Luft, besonders beim Verweilen in der Mutterlauge schnell braun oder grau.

Salzsaurer Aethylendiparaamidophenyläther,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2.HCl\\OC_6H_4NH_2.HCl\end{cases}.$$

Derselbe enthält kein Krystallwasser und krystallisirt in langen farblosen, seideglänzenden, concentrisch gruppirten, dünnen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid röthlich violett und durch dichromsaures Kali und concentrirte Salzsäure schön blauviolett gefärbt, welche Färbung jedoch bald in Kirschroth übergeht. Bei 150° erfährt das Salz eine Zersetzung unter Ausgabe von Salzsäure. Dichromsaures Kali färbt das trockne Salz braunroth, einige Tropfen concentrirter Salzsäure erzeugen augenblicklich eine intensive Purpurfarbe, die nach und nach durch alle Nüancen des Roth und Violett in ein prächtiges, gesättigtes Blau verwandelt wird.

Das schwefelsaure Salz ist in Wasser schwer löslich und stellt ein Aggregat röthlichbrauner, unansehnlicher Nädelchen dar. — Das salpetersaure Salz krystallisirt in kurzen, schnell zerfallenden, farblosen, büschelförmig vereinigten Nadeln, die sehr leicht löslich in Wasser sind, an der Luft braun werden und die letzten Spuren der sauren Mutterlauge hartnäckig festhalten. Mit Oxydationsmitteln giebt es noch schönere violette Farben als das chlorwasserstoffsaure Salz.

Das oxalsaure Salz, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, bildet farblose, warzenförmign Krystallaggregate. — Das essigsaure Salz ist so leicht löslich, dass es kaum krystallisirt erhalten werden kann. Es stellt bräunliche, zerfliessliche Nädelchen dar.

Die prachtvollen, den Salzen des Aethylendiparaamidophenyläthers eigenthümlichen Farbreactionen forderten zu

einem genaueren Studium der Natur dieser Farbenwandlungen auf. Es gelang jedoch nicht, irgend eins der gefärbten Produkte zu isoliren; die Oxydation liess sich, trotz vieler Versuche, nicht aufhalten, sie ging rasch weiter, begleitet von einer Zerstörung des Farbstoffes, bis zur massenhaften Bildung von Chinon und rother amorpher, nicht färbender Körper von wechselnder Zusammensetzung.

Aethylendimetaamidophenyläther.

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}.$$

Derselbe bildet sich ebenfalls durch Reduction des sehr fein gepulverten Aethylendimetadinitrophenyläthers mit Zinn und Salzsäure. In der Lösung des salzsauren Salzes wird die Base durch Ammoniak abgeschieden und kann der weisse Niederschlag, nach dem Trocknen, durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht rein gewonnen werden.

0,239 Grm. Subst. gaben 0,605 Grm. CO_2 und 0,147 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{14}	168	68,85	69,03
H_{16}	16	6,55	6,82
N_2	28	11,47	—
O_2	32	13,13	—
	244	100,00	

Die Base krystallisirt in röthlichen, kurzen, rasch zerfallenden Prismen, welche bei 135° schmelzen. Sie ist etwas löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether und unlöslich in kaltem Wasser. Mit conc. Schwefelsäure färbt sie sich braun, Eisenchlorid, ebenso chromsaures Kali und Salzsäure erzeugen braunschwarze Färbungen.

Der Aethylendimetaamidophenyläther ist in erwärmten Säuren leicht löslich unter Bildung beständiger, gut krystallisirender Salze.

Sein salzsaures Salz krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, leicht löslichen Nädelchen, die durch Chromsäure gebräunt werden. Das schwefelsaure Salz bildet lange, meist

etwas bräunliche Prismen, während das salpetersaure Salz farblose, schnell roth werdende, seideglänzende, schwer lösliche Blättchen darstellt. Das oxalsaure Salz besteht aus bräunlichen, harten, kugelförmigen Krystallgruppen.

Durch Behandeln des Aethylendimetaamidophenyläthers mit salpetersaurem Diazobenzol konnte ein dem Diamidoazobenzol (Chrysoïdin) analog zusammengesetzter Körper, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_3(C_6H_5N_2)NH_2\end{cases}$, entstehen. Zu einer verdünnten wässerigen Lösung von reinem salpetersauren Diazobenzol wurde daher nach und nach eine etwas concentrirtere Lösung des salpetersauren Aethylendimetaamidophenyläthers gesetzt. Die Flüssigkeit färbte sich gelb, dann roth, wurde trübe und nach mehreren Stunden war eine rothe, amorphe Substanz in geringer Menge abgeschieden. Nach dem Trocknen stellte dieselbe eine dunkelrothe spröde, grün metallisch glänzende Masse dar. Die rothe Mutterlauge enthielt nur etwas unveränderte Metabase und Phenol. Der amorphe rothe Körper war in siedendem Wasser bis auf eine geringe Menge braunen Harzes löslich. Die heisse granatrothe Lösung färbte die Haut dunkelgelb und ungebeizte Seide schön orangegelb, welche Färbung mit der durch Witt's Chrysoïdin erzeugten die grösste Aehnlichkeit zeigte. Aus der heissen wässerigen Lösung der färbenden Verbindung fällte kohlensaures Natron einen schmutzig gelben, flockigen Niederschlag, der von viel siedendem Wasser gelöst wurde. Aus dem noch heissen gelben Filtrat erfolgte die Ausscheidung gelblicher Krystallflittern, die nach dem Umkrystallisiren ihre gelbe Farbe behielten und bei 133°—136° schmolzen. Die so gewonnene Verbindung war eine starke Base, die daraus dargestellten Salze waren granatroth und von demselben Habitus wie die des Aethylendimetaamidophenyläthers.

Die Analyse gab Zahlen, welche der Formel:

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}$$

entsprechen:

I. 0,1785 Grm. Substanz lieferten 0,4495 Grm. CO_2 und 0,110 Grm. H_2O.

II. 0,211 Grm. Subst. gaben 21,6 Ccm. N bei 755 Mm. Bar. und 21° = 11,57 % N.

III. 0,197 Grm. Subst. gaben 20 Ccm. N bei 752 Mm. Bar. und 20° = 11,49 % N.

	Berechnet für $C_2H_4\{^{OC_6H_4NH_2}_{OC_6H_3(C_6H_5N_2)NH_2}$		Berechnet für $C_2H_4\{^{OC_6H_4NH_2}_{OC_6H_4NH_2}$		Gefunden. I.	Gefunden. II.
C_{20}	240	68,96	C_{14}	168	68,85	68,68	—
H_{20}	20	5,74	H_{16}	16	6,55	6,82	—
O_2	32	9,21	O_2	32	13,13	—	—
N_4	56	16,09	N_2	28	11,47	11,57	11,49
	348	100,00		244	100,00		

Die Resultate dieser Analysen beweisen, dass die vermeintliche Azobase nichts weiter war, als der durch Spuren eines gelben Farbstoffes verunreinigte Aethylendimetaamidophenyläther.

II. Aethylenphenolparaoxybenzoësäure, Aethylennitrophenoloxybenzoësäuren, deren Aether und Salze.

Bringt man Bromäthylenorthonitrophenyläther oder Bromäthylenparanitrophenyläther[1]) mit den Kaliumsalzen des Salicylsäure- oder des Paraoxybenzoësäureäthers in Wechselwirkung, so können nach folgender Gleichung:

$$C_2H_4\{^{OC_6H_4NO_2}_{Br} + C_6H_4\{^{OK}_{CO_2C_2H_5} = C_6H_4\{^{OC_6H_4NO_2}_{OC_6H_4CO_2C_2H_5} + KBr$$

vier isomere Aether $C_2H_4\{^{OC_6H_4NO_2}_{OC_6H_4CO_2C_2H_5}$ entstehen, wie aus folgenden Formeln ersichtlich ist:

I. $C_2H_4\{^{OC_6H_4NO_2\ (ortho)}_{OC_6H_4CO_2C_2H_5\ (ortho)}$.

II. $C_2H_4\{^{OC_6H_4NO_2\ (para)}_{OC_6H_4CO_2C_2H_5\ (ortho)}$.

[1]) A. Weddige, dies. Journ. [2] 24, 246 u. 254.

III. $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\text{ (ortho)}\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\text{ (para)}\end{cases}$. IV. $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\text{ (para)}\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\text{ (para)}\end{cases}$.

Diese Verbindungen können natürlich auch als Abkömmlinge der Salicylsäure resp. Paraoxybenzoësäure aufgefasst werden: $C_6H_4\begin{cases}O(C_2H_4OC_6H_4NO_2)\\CO_2C_2H_5\end{cases}$, aus welcher Formel die Namen Aethylennitrophenolsalicylsäureäther resp. -Paraoxybenzoësäureäther abgeleitet worden sind.

Im Folgenden sind nun die sämmtlichen isomeren Aether, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$, die zugehörenden Säuren und einige Salze beschrieben; als Anhang dazu eine Säure von der Zusammensetzung $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_4COOH\end{cases}$, die aus Bromäthylenphenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\Br\end{cases}$, und Kaliumparaoxybenzoësäureäther entsteht.

a) Derivate der Salicylsäure.

Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäureäther,

$C_6H_4\begin{cases}O(C_2H_4OC_6H_4NO_2)\\CO_2C_2H_5\end{cases}$ oder $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$.

Zur Darstellung dieses Aethers wurden äquivalente Mengen von Bromäthylenorthonitrophenyläther und Kaliumsalicylsäureäther mit der nöthigen Menge absoluten Alkohols mehrere Tage am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Die gelbe, vom ausgeschiedenen Bromkalium abgegossene, stark nach Salicylsäureäther riechende, alkoholische Flüssigkeit wurde so lange auf dem Wasserbade erwärmt, als noch Alkohol wegging, und alsdann das Zurückbleibende durch Destillation mit Wasserdämpfen vollständig von dem theilweise regenerirten Salicylsäureäther befreit. Das so erhaltene, gelbbraune, zähe Oel nahm in der Kälte salbenartige Beschaffenheit an; es bestand vorwiegend aus schmierigen Produkten

und enthielt nur wenig von dem Aether $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$, welcher schwierig von den klebrigen Substanzen getrennt werden konnte.

Da auf diese Weise immer nur wenig Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäureäther entstand, so wurde zu dem, in absolutem Alkohol gelösten, reinen Aetzkali (Kali caustic. fus.) unter Abkühlen die berechnete Menge Salicylsäureäther hinzugefügt und das Ganze mit der äquivalenten Menge Bromäthylenorthonitrophenyläther in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Nach mehrtägigem Erhitzen auf 130° (höhere Temperatur ist zu vermeiden) bestand der Röhreninhalt aus einer bedeutenden Menge fester Substanz (Bromkalium und einer im Folgenden zu beschreibenden ätherartigen Verbindung) und einer klaren, braungelben Flüssigkeit, aus der sich beim Concentriren keine festen Körper absetzten. Nach dem Verdunsten des Alkohols und darauf folgender Destillation mit Wasserdämpfen blieb das oben erwähnte, bräunliche, nur eine geringe Menge Aether enthaltende Oel zurück. Es ist mir nicht gelungen, daraus den Aether vollkommen rein abzuscheiden. Durch mehrfaches Behandeln des Rohproduktes mit warmen verdünntem Alkohol lässt sich der Aether zwar von dem grössten Theile der schmierigen Produkte befreien, doch haften ihm die letzten Spuren dieser, in Alkohol nicht ganz unlöslichen Substanzen äusserst hartnäckig an. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol erreicht man eben so wenig seinen Zweck, da die Verunreinigungen mit in die genannten Lösungsmittel übergehen und beim Krystallisiren des Aethers wieder mit demselben abgeschieden werden.

Der möglichst gereinigte Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäureäther ist ein lockeres Pulver gelblicher mikroskopischer Nädelchen, welches unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig ist. Die Verbindung schmilzt ungefähr bei 100°. Kochende wässerige Natronlauge führt einen Theil des Aethers in das Natronsalz der gleich zu beschreibenden Säure über, doch wird das meiste der Substanz dabei weiter zersetzt.

Zur Ueberführung des Aethers in die Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäure, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}$ erhitzte ich direct das rohe, mit Wasserdämpfen gereinigte Oel mehrere Tage mit der sechs- bis achtfachen Menge concentrirter Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 130°—140°. Diese Operation musste mit ein und derselben Menge Substanz mehrere Male wiederholt werden, da der rohe, wie auch der krystallisirte Aether von der Salzsäure nur langsam und unvollständig zerlegt werden. — Zwischen 150° und 160° wird die Verbindung von der Salzsäure total zerstört. Aus dem mit Salzsäure erhitzten schwärzlichen, stark nach Bromphenol riechenden Oel wird durch kochende Sodalösung die gebildete Säure aufgenommen und durch Salzsäure als rothbrauner, flockiger Niederschlag wieder ausgefällt. Die Ausbeute an Nitrosäure ist bei diesen Versuchen stets eine sehr geringe gewesen, hauptsächlich in Folge der Bildung von Nebenprodukten, besonders eines mit der Säure isomeren Körpers, auf den ich später zurückkommen werde.

Die Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäure

krystallisirt aus heissem Alkohol und aus heissem Wasser in kleinen gelblichen Nädelchen, bisweilen auch in zolllangen Nadeln. Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in siedendem Wasser und Aether, und ganz unlöslich in kaltem Wasser. Von Eisenchlorid wird die Säure nicht gefärbt; auf dem Platinblech verbrennt sie ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Die schlecht krystallisirenden Salze dieser Säure sind farblos. Durch Umkrystallisiren lässt sich die Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäure nicht in den zur Analyse nöthigen Zustand der Reinheit bringen, der Schmelzpunkt der öfter aus Alkohol oder aus Wasser umkrystallisirten Verbindung lag bei 142°—148°. Ich habe daher davon abgesehen, hier die nicht übereinstimmenden Resultate der Analysen dieser Substanz mitzutheilen; es wird übrigens durch die gut stimmende Analyse der aus der Nitrosäure entstehenden Amido-

säure jeder Zweifel über die Zusammensetzung der ersteren beseitigt.

Salicyloäthylenorthonitrophenyläther,

$$C_2H_4\begin{cases}O(C_6H_4OH.CO)\\OC_6H_4NO_2\end{cases}.$$

Die geringe, etwa $^1/_9$ der berechneten Menge betragende Ausbeute an Nitrosäure liess vermuthen, dass noch ein zweiter Körper neben dem Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäureäther entstanden sein musste, der auch bald im festen Theil des Röhreninhalts aufgefunden wurde. Nach der Entfernung des Bromkaliums durch kaltes Wasser bleibt eine weisse, krümlige Masse zurück, deren Menge etwa die Hälfte des angewandten Bromäthers beträgt. Die Analyse der mehrfach aus Alkohol umkrystallisirten Substanz gab Zahlen, welche auf die Formel $C_{15}H_{13}NO_6$ stimmen.

I. 0,2886 Grm. Subst. gaben 0,6315 Grm. CO_2 u. 0,1172 Grm. H_2O.
II. 0,424 „ „ „ 0,9225 „ „ „ 0,1665 „ „
III. 0,279 „ „ „ 0,606 „ „ „ 0,111 „ „
IV. 0,6575 „ „ „ 26,4 Ccm. N bei 761 Mm. Bar. u. 15° = 4,71 % N.

	Berechnet.		Gefunden.		
C_{15}	180	59,40	59,66	59,34	59,23
H_{13}	13	4,28	4,51	4,36	4,41
N	14	4,62	4,71	—	—
O_6	96	31,68	—	—	—
	303	99,98			

Wie ersichtlich, hat das neben dem Aethylenorthonitrophenolorthooxybenzoësäureäther entstehende Produkt dieselbe Zusammensetzung wie die Säure $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}$ = $C_{15}H_{13}NO_6$, jedoch andere Eigenschaften.

Aus heissem Alkohol krystallisirt es in durchsichtigen, weingelben, unregelmässig begrenzten, bei 106° schmelzenden Blättchen von lebhaftem Glasglanz. In heissem Alkohol, Benzol und Eisessig ist die Verbindung leicht löslich, schwer löslich dagegen in Aether. Kochende Natronlauge zersetzt sie in ein gelbes, flüssig bleibendes Oel und in Salicylsäure,

welche aus der alkalischen Flüssigkeit durch Salzsäure abgeschieden und leicht durch ihre charakteristischen Reactionen nachgewiesen wurde. Dieselbe Zerlegung in das eben erwähnte Oel und Salicylsäure findet beim Erhitzen der Substanz mit concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren statt.

Beim Erwärmen mit saurer Zinnchlorürlösung geht die Verbindung $C_{15}H_{13}NO_6$ leicht in Lösung; die beim Erkalten sich abscheidenden, in kohlensaurem Natron löslichen, weissen Nadeln geben sich durch ihr Verhalten gegen Eisenchlorid und Bromwasser und den Schmelzpunkt 156° leicht als Salicylsäure zu erkennen. Die saure, durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung wurde unter Abkühlen vorsichtig mit Natronlauge versetzt, die ausgeschiedene Base aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit mit Aether extrahirt und nach dem Verdunsten desselben aus Benzol umkrystallisirt.

Die so erhaltene Verbindung ist eine starke Base, bildet farblose, schnell braun werdende, schmale, bei 90° schmelzende Blättchen und hat alle die von A. Weddige angegebenen Eigenschaften des Oxyäthylenorthoamidophenyläthers $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OH\end{cases}$.[1]) Die Identität mit dieser Substanz wurde auch durch eine Analyse bestätigt:

0,193 Grm. Subst. gaben 0,442 Grm. CO_2 und 0,1285 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OH\end{cases}$		Gefunden.
C_8	96	62,75	62,45
H_{11}	11	7,19	7,36
N	14	9,15	—
O_2	32	20,91	—
	153	100,00	

Die von einer Abspaltung von Salicylsäure begleitete Umwandlung jener bei 106° schmelzenden, neben dem Aether $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$ entstehenden Verbindung in die

[1]) Dies. Journ. [2] 24, 252 u. 253.

Base $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OH\end{cases}$ und die leichte Zerlegung durch kochende wässerige Natronlauge gaben genügend Aufschluss über die Zusammensetzung jener Nitroverbindung. Dieselbe ist nach diesen Reactionen nichts anderes, als die Salicylsäureverbindung des Oxyäthylenorthonitrophenyläthers, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OH\end{cases}$, und kommt ihr demnach die Formel $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\CO_2C_6H_4OH\end{cases}$ oder $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O(CO.C_6H_4OH)\end{cases}$ zu. Die Bildung des eben gedachten Aethers wird erklärt durch das Verhalten des Kaliumsalicylsäureäthers gegen Wasser. Dieses wenig beständige Salz zersetzt sich mit heissem Wasser in Alkohol und salicylsaures Kali. Da nun bei meinen Versuchen das Wasser nicht völlig ausgeschlossen werden konnte, so hat jedenfalls zwischen dem als secundäres Produkt auftretenden $C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2K\end{cases}$ und dem $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\Br\end{cases}$ eine Umsetzung unter Entstehung jenes Aethers: $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O(C_6H_4OH.CO)\end{cases}$ und Bromkalium stattgefunden.

Zu erwähnen ist noch, dass die alkoholische Lösung des Kaliumsalicylsäureäthers schon beim Aufbewahren in ziemlich gut verschlossenen Gefässen sehr bald nur noch salicylsaures Kali enthielt, welches oft in schönen Krystallen ausgeschieden war. — Das Kaliumsalz des Paraoxybenzoësäureäthers zeigt bei Weitem nicht jene Unbeständigkeit.

Um über die Zusammensetzung der Verbindung $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O(C_6H_4OH.CO)\end{cases}$ ausser allem Zweifel zu sein, wurde noch die Acetylverbindung $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OCOC_6H_4O(C_2H_3O)\end{cases}$ dargestellt. Gleiche Moleküle von $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O(C_6H_4OH.CO)\end{cases}$ und Essigsäureanhydrid wurden im geschlossenen Rohre mehrere Stunden auf 130° — 140° erhitzt. Der Röhreninhalt, eine dicke gelbliche Flüssigkeit, wurde nach dem Verdampfen der Essigsäure durch Reiben mit einem Glasstabe zum Erstarren

gebracht. Die Analyse des aus heissem Alkohol umkrystallisirten Produktes gab Zahlen, welche der Formel $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O.COC_6H_4O(C_2H_3O)\end{cases}$ entsprechen:

I. 0,1995 Grm. Subst. gaben 0,434 Grm. CO_2 u. 0,082 Grm. H_2O.

II. 0,489 Grm. Subst. gaben 18,1 Ccm. N bei 758 Mm. Bar. und $20^0 = 4{,}21\,\%$ N.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{17}	204	59,13	59,32
H_{15}	15	4,34	4,56
N	14	4,05	4,22
O_7	112	32,48	—
	345	100,00	

Diese Acetylverbindung bildet undeutlich begrenzte, gelblich weisse Kryställchen, die constant bei 80° schmelzen und durch kochende Natronlauge zersetzt werden.

Aethylenorthoamidophenolorthooxybenzoësäure,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}.$$

Die Säure: $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}$ geht beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure leicht in Lösung. Die Lösung des Zinndoppelsalzes wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt; aus der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die salzsaure Amidosäure in feinen grauen, leicht löslichen Nädelchen aus. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung geht durch Oxydation unter Bildung brauner amorpher Körper viel von der sehr zersetzlichen Amidoverbindung verloren. Durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Natron zu der wässerigen Lösung der salzsauren Verbindung wird die freie Amidosäure in farblosen, schnell roth werdenden Flocken ausgeschieden, welche durch den geringsten Ueberschuss des Alkalis wieder in Lösung gehen. Die gefällte basische Verbindung wird durch Schütteln mit Aether der wässerigen Flüssigkeit entzogen und nach dem

Verdunsten des Aethers aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Amidosäure bildet dicke farblose, schnell dunkelnde, seidenglänzende Prismen, vom Schmelzp. 110°. Es stand mir nur eine sehr kleine Quantität dieser Substanz zur Verfügung, da einmal von der salzsauren Verbindung viel durch Oxydation zerstört wird und dann die Nitrosäure ein in grösserer Menge schwierig zu beschaffender Körper ist.

Salzsaure Aethylenorthoamidophenolorthooxybenzoësäure, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2.HCl\\OC_6H_4CO_2H\end{cases}$.

Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, enthält kein Krystallwasser und krystallisirt nur aus der stark sauren Lösung in sehr kleinen farblosen, an der Luft grau werdenden, seidenglänzenden, bei 177° schmelzenden Nädelchen. In der wässerigen Lösung fällt Eisenchlorid einen krapprothen, in Wasser völlig unlöslichen Niederschlag, der von heissem Alkohol mit rothvioletter Farbe aufgenommen wird. Die Analyse der aus Salzsäure umkrystallisirten und über Kalk getrockneten salzsauren Amidosäure lieferte Zahlen, welche der obigen Formel entsprechen:

I. 0,1785 Grm. Subst. gaben 0,379 Grm. CO_2 u. 0,0887 Grm. H_2O.
II. 0,380 „ „ „ 0,8065 „ „ „ 0,1805 „ „
III. 0,2075 „ „ „ 0,1005 „ AgCl = 11,64 % Cl.

	Berechnet.		Gefunden.	
C_{15}	180	58,15	57,90	57,88
H_{16}	16	5,16	5,50	5,27
N	14	4,52	—	—
O_4	64	20,70	—	—
Cl	35,5	11,47	11,64	—
	309,5	100,00		

Diese Analyse der Amidosäure dient gleichzeitig als Beweis für die Richtigkeit der Zusammensetzung der Nitrosäure, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}$, die durch die Analyse nur ungenügend festgestellt werden konnte.

Aethylenparanitrophenol-Orthooxybenzoësäureäther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$.

Derselbe wird gewonnen durch Kochen von Bromäthylenparanitrophenyläther[1]) mit Kaliumsalicylsäureäther in alkoholischer Lösung. Nach den bei der isomeren Orthoverbindung gemachten Erfahrungen war vorauszusehen, dass die Ausbeute an Aether jedenfalls stark beeinträchtigt werde durch Bildung eines der Nitrosäure isomeren Produktes. Aus der vom Bromkalium heiss abgegossenen gelben, alkoholischen Lösung erfolgte sehr rasch die Ausscheidung farbloser, feiner Kryställchen; die davon abfiltrirte Mutterlauge gab bei der Concentration gelbliche, dicke Krystalle, welche nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen reine, büschelförmig vereinigte, lange, fahlgelbe, dicke Nadèln darstellen, die bei 81° schmelzen. Die zuerst ausgeschiedene, vorwiegend gebildete schwer lösliche Substanz schmilzt bei 131°.

Die Analyse der bei 81° schmelzenden Verbindung lieferte Zahlen, welche der oben gegebenen Formel des Aethylenparanitrophenol-Orthooxybenzoësäureäthers entsprechen:

0,2284 Grm. Subst., Schmelzp. 81°, lieferten 0,5152 Grm. CO_2 und 0,1112 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{17}	204	61,63	61,51
H_{17}	17	5,13	5,40
N	14	4,23	—
O_6	96	29,01	—
	331	100,00	

Durch Erhitzen dieses Aethers mit concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 130° erhält man die

Aethylenparanitrophenolorthooxybenzoësäure,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}.$$

Die rohe Säure wird durch Lösen in kohlensaurem Natron, Fällen durch Salzsäure und Umkrystallisiren des Nie-

[1]) A. Weddige, dies. Journ. [2] 24, 254.

derschlages aus heissem Alkohol leicht rein gewonnen. Sie bildet lange farblose, glänzende, bei 132° schmelzende Nadeln. Die Säure ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Chloroform, wenig löslich in heissem Wasser und ganz unlöslich in kaltem Wasser. Durch Eisenchlorid wird sie nicht gefärbt. Die Salze sind farblos und krystallisiren schlecht. Das Natronsalz bildet voluminöse Nädelchen.

Salicyloäthylenparanitrophenyläther,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O(C_6H_4OH.CO)\end{cases}.$$

Der neben dem bei 81° schmelzenden Aether entstehende, schwer lösliche Körper stellt nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol ein lockeres Pulver farbloser, bei 131° schmelzender Nädelchen dar. Die Analyse dieser Verbindung lieferte folgende Werthe:

I. 0,2247 Grm. Subst. gaben 0,4897 Grm. CO_2 u. 0,093 Grm. H_2O.
II. 0,3375 „ „ „ 14,6 Ccm. N bei 748 Mm. Bar. u. 21°
= 4,84 % N.

Diese Resultate entsprechen der oben gegebenen Formel.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{15}	180	59,40	59,45
H_{13}	13	4,28	4,59
N	14	4,62	4,84
O_6	96	31,70	—
	303	100,00	

Diese Verbindung ist mit der Aethylenparanitrophenol-Orthooxybenzoësäure isomer. Durch kochende Sodalösung wird sie nicht verändert, kochende Natronlauge zersetzt die Substanz in ein gelbes Oel und viel Salicylsäure. Ich hielt es für überflüssig, diesen Körper noch weiter zu untersuchen, da kaum ein Zweifel über seine Zusammensetzung obwalten kann. Er ist nichts anderes als die Salicylsäureverbindung des Oxyäthylenparanitrophenyläthers und wird demnach seine Zusammensetzung durch die Formel: $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\O(C_6H_4OH.CO)\end{cases}$ wiedergegeben.

b) Derivate der Paraoxybenzoësäure.

Die Umsetzungen zwischen dem Kaliumparaoxybenzoësäureäther und den Bromäthylennitrophenyläthern verlaufen glatt und ohne Bildung isomerer Nebenprodukte, da das Kaliumsalz des Paraoxybenzoësäureäthers die bereits erwähnte Unbeständigkeit der isomeren Salicylsäureverbindung nicht besitzt.

Aethylenorthonitrophenol-Paraoxybenzoësäureäther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$,

wird erhalten durch längeres Erhitzen des Kaliumparaoxybenzoësäureäthers und des Bromäthylenorthonitrophenyläthers zu gleichen Molekülen in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler. Aus der heiss vom gebildeten Bromkalium getrennten, gelben Flüssigkeit scheidet sich der Aether in dicken Blättchen reichlich ab. In der Mutterlauge konnten keine anderen Verbindungen aufgefunden werden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol war die Substanz leicht rein zu erhalten; der Schmelzpunkt derselben liegt bei 103°.

0,324 Grm. Subst. gaben 0,7305 Grm. CO_2 und 0,154 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{17}	204	61,63	61,48
H_{17}	17	5,13	5,24
N	14	4,23	—
O_6	96	29,01	—
	331	100,00	

Der Aether krystallisirt in weingelben glänzenden Blättern, die leicht löslich sind in Alkohol, Chloroform und Benzol. Beim Erhitzen mit concentrirtem wässerigen Ammoniak in geschlossenen Röhren auf 140° entsteht nur Orthonitroanilin vom Schmelzpunkt 71° und kein Amid. Alkoholisches Ammoniak war ohne Wirkung auf den Aether.

Aethylenorthonitrophenol-Paraoxybenzoësäure,

$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}$,

entsteht durch Erhitzen des zugehörenden Aethers mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 140°. Die

Zersetzung des Aethers ist eine vollständige. Die Reinigung der rohen Säure geschieht wie bei den bereits beschriebenen isomeren Säuren angegeben; nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gewinnt man das Produkt rein.

0,206 Grm. Subst. gaben 0,447 Grm. CO_2 und 0,083 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{15}	180	59,40	59,12
H_{13}	13	4,28	4,47
N	14	4,62	—
O_6	96	31,70	—
	303	100,00	

Die Säure bildet weisse, verfilzte, lebhaft glänzende Nadeln, die bei 205°—207° schmelzen. Sie ist wenig löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem Alkohol und Eisessig. Die Salze sind farblos und krystallisiren sehr schwierig; das Natronsalz stellt weissgelbe, atlasglänzende, bitter schmeckende Blättchen dar. Zinn und Salzsäure führen die Säure schwierig und nur bei anhaltendem Sieden in die Amidoverbindung über.

Aethylenorthoamidophenol-Paraoxybenzoësäure,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4COOH\end{cases}.$$

Die Reduction der Aethylenorthonitrophenolparaoxybenzoësäure erfolgt in wenigen Minuten durch eine siedende Lösung von Zinnchlorür in conc. Salzsäure. Das gebildete, schwer lösliche Zinndoppelsalz stellt lange farblose Nadeln dar, durch Schwefelwasserstoff wird dasselbe zerlegt und die zinnfreie Lösung rasch concentrirt. Die äusserst zersetzliche salzsaure Amidosäure krystallisirt in feinen grauen Nadeln; durch vorsichtigen Zusatz von Sodalösung wird aus der concentrirten Lösung der salzsauren Verbindung die Amidosäure in röthlichen Flocken gefällt, die in Aether unlöslich sind. Beim Sammeln derselben auf einem Filter wird ein grosser Theil durch Oxydation zerstört, weshalb nur geringe Mengen der reinen Substanz gewonnen werden konnten. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in breiten, atlasglänzenden, bei 185°

schmelzenden Nadeln, welche im trocknen Zustande an der Luft nur wenig gebräunt werden.

0,250 Grm. Subst. gaben 0,604 Grm. CO_2 und 0,132 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{15}	180	65,93	65,88
H_{15}	15	5,50	5,83
N	14	5,12	—
O_4	64	23,45	—
	273	100,00	

Aethylenparanitrophenol-Paraoxybenzoësäureäther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$.

Derselbe entsteht durch Erhitzen äquivalenter Mengen des Kaliumparaoxybenzoësäureäthers und Bromäthylenparanitrophenyläthers in alkoholischer Lösung im Wasserbade am Rückflusskühler. Die alkoholische Flüssigkeit reagirte vor dem Erhitzen stark alkalisch. — Die Umsetzung erfolgt rasch und fast quantitativ nach folgender Gleichung:

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\Br\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}OK\\CO_2C_2H_5\end{cases} = C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases} + KBr.$$

Nach beendeter Einwirkung wird noch heiss mit warmem Alkohol verdünnt, vom Bromkalium abgegossen und zur Krystallisation hingestellt. Nach wenigen Minuten verwandelt sich plötzlich die gelbe Flüssigkeit in einen Brei zarter Kryställchen des schwer löslichen Aethers, welcher von der gelben, stark nach Cumarin riechenden Mutterlauge durch Pressen befreit werden. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und Auspressen zwischen Filtrirpapier gewinnt man den Aether als lockeres geruchloses Krystallpulver. Aus der ersten Mutterlauge scheidet sich ein geringer Theil gelber, glasglänzender Krystalle aus, die einen starken Geruch nach Cumarin besitzen und jedenfalls nichts als Oxyäthylenparanitrophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OH\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$, sind, entstanden durch eine secundäre Zersetzung des Bromäthers in der stark alkalischen, alkoholischen Flüssigkeit.

Die Analyse des reinen Aethylenparanitrophenolparaoxybenzoësäureäthers lieferte Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}$ berechneten übereinstimmen.

0,2458 Grm. Subst. gaben 0,5527 Grm. CO_2 und 0,120 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{17}	204	61,63	61,34
H_{17}	17	5,13	5,41
N	14	4,23	—
O_6	96	29,01	—
	331	100,00	

Der reine, bei 131° schmelzende Aether bildet eine weisse voluminöse Masse mikroskopischer Nädelchen, ist geruch- und geschmacklos, leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, ganz unlöslich in Wasser.

Wässeriges, ebenso alkoholisches Ammoniak wirken in der Kälte nicht auf ihn ein. Alkoholisches Ammoniak bildet mit dem Aether beim Erhitzen in geschlossenen Röhren nur Spuren von Paranitranilin, während concentrirtes wässeriges Ammoniak unter Druck den Aether bei 130° denselben zum grössten Theil in Paranitranilin verwandelt. Der Schmelzpunkt desselben lag bei 146°, die Analyse gab 52,63 % C (52,15 % ber.) und 4,65 % H (4,34 % ber.). Ein Amid

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CONH_2\end{cases}$$

war nicht gebildet worden.

Aethylenparanitrophenol-Paraoxybenzoësäure.

Dieselbe wird durch Erhitzen des oben beschriebenen Aethers mit conc. Salzsäure in geschlossenen Röhren auf 130° gewonnen. Die rohe Säure wird von heisser Sodalösung aufgenommen und noch heiss durch Salzsäure gefällt, was wegen der Schwerlöslichkeit des Natronsalzes geboten ist, welches, wenn es einmal krystallinisch ausgeschieden, nur schwer durch Salzsäure zersetzt wird. Die Säure ist in heissem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in gelblichen, vollkommen reinen, glänzenden Flitterchen.

0,2435 Grm. Subst. gaben 0,531 Grm. CO_2 und 0,099 Grm. H_2O.

		Berechnet.	Gefunden.
C_{15}	180	59,40	59,46
H_{13}	13	4,28	4,50
N	14	4,62	—
O_6	96	31,70	—
	303	100,00	

Die Säure schmilzt bei 218°, ist schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Cumol, völlig unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in siedendem Eisessig. Von Zinn und Salzsäure, ebenso von saurer Zinnchlorürlösung wird die Säure kaum angegriffen; Eisessig und Zinkstaub führen sie in die Amidoverbindung über, die so zersetzlich ist, dass sie nicht isolirt werden konnte. In kohlensauren Alkalien löst sich die Säure bei Siedehitze unter Bildung beständiger, farbloser Salze.

Das Natronsalz ist schwer löslich in kaltem Wasser, es krystallisirt in schönen perlmutterglänzenden, farblosen Blättchen, von schwachem alkalischen, hinterher sehr kratzendem Geschmack.

I. 0,388 Grm. Salz verloren zwischen 100° und 120° = 0,055 Grm. an Gewicht = 14,30 % H_2O; bei höherer Temperatur blieb das Gewicht constant.

II. 0,168 Grm. des wasserhaltigen Salzes gaben 0,0315 Grm. Na_2SO_4 = 6,07 % Na.

Diese Werthe stimmen auf die Formel

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4CO_2Na\end{cases} + 3H_2O.$$

	Berechnet.	Gefunden.
$3H_2O$	14,22 %	14,30 %
Na	6,06 „	6,07 „

In der wässerigen Lösung des Natronsalzes werden durch $BaCl_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $CaCl_2$, $CuSO_4$, $FeCl_3$ und $AgNO_3$ weisse, flockige Niederschläge erzeugt, die, mit Ausnahme der Barytverbindung, kaum löslich in siedendem Wasser sind. Das Barytsalz wird durch heisses Wasser leicht gelöst und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, flachen, lebhaft glänzenden Nadeln wieder aus. Das Silbersalz ist lichtbeständig.

Aethylenphenolparaoxybenzoësäureäther,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases}.$$

Beim Erhitzen gleicher Moleküle des Bromäthylenphenyläthers, $C_2H_4\begin{cases}Br\\OC_6H_5\end{cases}$ [1]), und Kaliumparaoxybenzoësäureäthers in alkoholischer Lösung im Wasserbade am Rückflusskühler vollzieht sich innerhalb zehn Stunden eine Umsetzung nach folgender Gleichung:

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\Br\end{cases} + C_6H_4\begin{cases}OK\\CO_2C_2H_5\end{cases} = C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_4CO_2C_2H_5\end{cases} + KBr.$$

Nach stattgefundener Einwirkung wird die gelbe, alkoholische Flüssigkeit vom Bromkalium getrennt, beim Erkalten erfolgt die Ausscheidung farbloser glänzender Blättchen, die von der Mutterlauge abgepresst und nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein gewonnen werden. Die durch die Analyse erhaltenen Zahlen stimmen auf obige Verbindung:

0,226 Grm. Subst. gaben 0,594 Grm. CO_2 und 0,1295 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{17}	204	71,32	71,68
H_{18}	18	6,29	6,37
O_4	64	22,39	—
	286	100,00	

Dieser Aether krystallisirt aus Alkohol in weissen, glänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen, die geruch- und geschmacklos sind und bei 81° schmelzen. Durch alkoholische Kalilauge wird die Substanz leicht verseift, das entstehende Kalisalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und wird durch Salzsäure in die, in schneeweissen Flocken ausfallende Säure zersetzt.

Aethylenphenolparaoxybenzoësäure,

$$C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_4COOH\end{cases}.$$

Die aus dem im Vorigen beschriebenen Aether dargestellte Säure krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen

[1]) A. Weddige, dies. Journ. [2] **24**, 242.

atlasglänzenden, flachen langen Nadeln. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 196°.

0,217 Grm. Subst. gaben 0,554 Grm. CO_2 und 0,1095 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{15}	180	69,76	69,60
H_{14}	14	5,42	5,60
O_4	64	24,82	—
	258	100,00	

Die Säure ist löslich in heissem Alkohol, etwas löslich in kaltem Alkohol und Aether, wenig löslich in Benzol und Chloroform und völlig unlöslich in Wasser. In wässerigen kohlensauren Alkalien wird sie bei Siedehitze leicht gelöst, die entstehenden farblosen Salze sind schwer löslich.

Das Natronsalz bildet farblose, perlglänzende, geschmacklose Blättchen, welche von kaltem Wasser wenig gelöst werden. Es enthält kein Krystallwasser.

0,3323 Grm. des bei 110° getrockneten Salzes gaben 0,0815 Grm. Na_2SO_4 = 7,92 % Na.

Für $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_4CO_2Na\end{cases}$

Berechnet.	Gefunden.
Na = 8,20 %	7,92 %

In der heissen wässerigen Lösung des Natronsalzes werden durch $BaCl_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $CaCl_2$, $CuSO_4$, $FeCl_3$ und $AgNO_3$ weisse, dicke, schwer lösliche Niederschläge gefällt.

Das in farblosen Schüppchen krystallisirende Kalisalz ist geschmacklos und sehr schwer löslich.

Eine Aethylenphenolorthooxybenzoësäure vermochte ich wegen der Unbeständigkeit des Kaliumsalicylsäureäthers nicht darzustellen.

Die Resultate der obigen Versuche sind in folgender Tabelle (S. 229 u. 230) noch einmal kurz zusammengestellt worden.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, August 1882.

Tabellarische Uebersicht der in vorliegender Abhandlung beschriebenen Verbindungen.

I.

Aus $C_2H_4Br_2$ und 2 Mol. $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\ONa\end{cases}$ entstehen die Aether $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$, die bei der Reduction die Basen $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NH_2\\OC_6H_4NH_2\end{cases}$ liefern.

Reagentien.	Aethylendinitrophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$: Diortho	Aethylendinitrophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$: Dipara	Aethylendinitrophenyläther, $C_2H_4\begin{cases}OC_6H_4NO_2\\OC_6H_4NO_2\end{cases}$: Dimeta	Aethylendiorthoamidophenyläther.	Aethylendiparaamidophenyläther.	Aethylendimetaamidophenyläther.
	Gelbe Prism. Schmp. 163°	Gelbe Prism. Schmp. 143°	Gelbe Prism. Schmp. 139°	Röthl. rhomb. Täfelchen oder Blättchen, lösl. in Alkohol. Schmelzp. 128°. (Liefert kein Anhydroprodukt.)	Röthl. feine Nadeln, lösl. in Alkohol. Schmelzp. 168°—171°.	Röthl. schnell zerfallende, kurze Prismen; lösl. in Alkohol. Schmelzp. 135°. (Liefert kein Chrysoïdin.)
	unlösl. in Wasser, schwer lösl. in Alkohol.					
Verdünnte Säuren, warm.	—			Salzbildung.	Salzbildung.	Salzbildung.
Conc. Schwefelsäure, kalt.	—			Blauschwarze Farbe.	Indigblaue Farbe.	Dunkelbraune Farbe.
Conc. Schwefelsäure, warm.	—			Schmutzigviolette Farbe.	Indigblaue Farbe.	Dunkelbraune Farbe.
Eisenchlorid.	—			Sepiabraune Farbe.	Kirschrothe Farbe.	Schwarzbraune Farbe.
Dichromsaures Kali u. conc. Salzsäure.	—			Krapprothe bis braunrothe Farbe.	Intensive blauviol. Farbe. (Bildung von Chinon.)	Schwarzbraune Farbe.
Braunstein und verd. Schwefelsäure.	—			—	Bildung von Chinon.	—

Aether $C_2H_4 \begin{cases} OC_6H_4NO_2 \\ OC_6H_4CO_2C_2H_5 \end{cases}$.

2) Aus 1 Mol. $C_2H_4 \begin{cases} OC_6H_5 \\ Br \end{cases}$ und 1 Mol. Para-$C_6H_4 \begin{cases} OK \\ CO_2C_2H_5 \end{cases}$ entsteht der Aether $C_2H_4 \begin{cases} OC_6H_5 \\ OC_6H_4CO_2C_2H_5 \end{cases}$ (para).

	A. Derivate der Salicylsäure.		B. Derivate der Paraoxybenzoësäure.		
	I.	II.	I.	II.	III.
a.	Aethylenorthonitrophenol-Orthooxybenzoësäureäther, $C_2H_4 \begin{cases} OC_6H_4NO_2 \\ OC_6H_4CO_2C_2H_5 \end{cases}$. Mikroskop. gelbl. Nädelchen, lösl. in Alkohol. Schmelzp. ca. 100°.	Aethylenparanitrophenol-Orthooxybenzoësäureäther. Fahlgelbe, dicke lange Nad., lösl. in Alkohol. Schmelzp. 81°.	Aethylenorthonitrophenol-Paraoxybenzoësäureäther. Weinglb. glänz. Blätt., lösl. in Alkohol. Smp. 103°. Durch NH_3 in Orthonitranilin.	Aethylenparanitrophenol-Paraoxybenzoësäureäther. Weiss. volum. Nädelch. schwer lösl. in Alkohol. Smp. 131°. Durch NH_3 in Paranitranilin.	Aethylenphenol-Paraoxybenzoësäureäth., $C_2H_4 \begin{cases} OC_6H_5 \\ OC_6H_4CO_2C_2H_5 \end{cases}$. Weisse glänz. Blättchen, lösl. in Alkohol. Schmelzp. 81°.
b.	Aethylenorthonitrophenol-Orthooxybenzoësäure, $C_2H_4 \begin{cases} OC_6H_4NO_2 \\ OC_6H_4COOH \end{cases}$. Gelbl. weisse Nadeln, lösl. in Alkohol, schwer lösl. in Wasser. Smp. 142°—148°.	Aethylenparanitrophenol-Orthooxybenzoësäure. Farbl. glänz. Nadeln, lösl. in Alkohol, schwer lösl. in H_2O. Smp. 132°.	Aethylenorthonitrophenol-Paraoxybenzoësäure. Weisse, verfilzte glänz. Nadeln, schwer lösl. in Alkohol. Smp. 205°.	Aethylenparanitrophenol-Paraoxybenzoësäure. Gelbe Krystallfilter, schwer lösl. in Alkohol, unlösl. in Wasser. Schmelzp. 218°.	Aethylenphenol-Paraoxybenzoësäure, $C_2H_4 \begin{cases} OC_6H_5 \\ OC_6H_4COOH \end{cases}$. Grosse atlasglänz. farbl. breite Nad., lösl. in Alkoh., unlösl. in Wass. Smp. 196°.
c.	Aethylenorthoamidophenol-Orthooxybenzoësäure. Bräunl. seidegl. Prismen, lösl. in Alkohol u. Aether. Schmelzp. 110°. HCl-Verb. graue Nädelchen. Schmelzp. 177°.	Amidosäure wurde nicht dargestellt.	Aethylenorthoamidophenol-Paraoxybenzoësäure. Röthl. breite glnz. Nad., lösl. in Alkohol, unlösl. in Aether. Smp. 185°. HCl-Vrb. lng. graue Nd.	Amidosäure konnte nicht isolirt werden.	—
d.	Salicylsäureverb. d. Oxyäthylenorthonitrophenyläth. $C_2H_4 \begin{cases} OC_6H_4NO_2 \\ O(C_6H_4OH \cdot CO) \end{cases}$. Weingelbe Blättch., lösl. in Alkohol. Smp. 106°; durch Natronlauge zersetzbar.	Salicylsäureverb. des Oxyäthylenparanitrophenyläthers. Farbl. volum. Nädelch., schwer lösl. in Alkohol. Smp. 130°; durch Natronlauge zersetzbar.	Paraoxybenzoësäureverb. des Oxyäthylenorthonitrophenyläthers wird nicht gebildet.	Paraoxybenzoësäureverb. des Oxyäthylenparanitrophenyläthers wird nicht gebildet.	—

Die chemische Dialyse unter Anwendung von Chloroformwasser oder Aether und ihre Bedeutung für die chemische Analyse eiweisshaltiger Substanzen aus dem Thier- und Pflanzenreich;

von

Heinrich Struve.

Die chemische Dialyse ist in den letzten Jahren in verschiedenartigster Weise zu eingehenden Studien über die Eiweissstoffe herangezogen worden, doch nicht mit Glück, indem die durch dieselbe gewonnenen Resultate durchaus nicht den Erwartungen entsprachen. An diesem Nichterfolg trägt aber nicht die Dialyse an und für sich die Schuld, sondern einzig und allein die Unzulänglichkeit der Bedingungen, unter welchen sie in jedem einzelnen Falle ausgeführt wurde. Untersuchen wir dieselben näher, so lassen sie sich auf drei Ursachen zurückführen, nämlich: 1) auf die leichte Zersetzbarkeit der Substanzen, 2) auf die Benutzung des Pergamentpapiers, und 3) auf die Schwierigkeiten der Untersuchung der durch den Dialysator ausgetretenen Substanzen.

Um dem ersten Einwurf, dessen sich alle Experimentatoren bewusst waren, nach Möglichkeit vorzubeugen, wurde die chemische Dialyse bei möglichst niedriger Temperatur, in kürzester Zeit und unter häufiger Erneuerung der Aussenflüssigkeit und des Pergamentpapiers ausgeführt. Dadurch versetzte man sich aber in directe Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit und war somit nie Herr des Versuchs. In Bezug des Pergamentpapiers ist nur hervorzuheben, dass ein Jeder, der dialytische Versuche unternommen und durchgeführt hat, die Schwierigkeiten kennt, um im Besitz eines guten, immer gleichartigen Pergamentpapiers zu sein. Das beste derartige Papier erhielt man bisher aus London und gab demselben den unbedingten Vorzug vor dem deutschen Fabrikate. Aber selbst das englische Pergamentpapier bot

keine hinreichende Garantie, zumal wo es galt, grosse Oberflächen herzustellen. Erwägt man nun noch die leichte Zerreissbarkeit eines solchen Papiers, daher die Nothwendigkeit des häufigen Erneuerns desselben, und dass man ausserdem nur mit kleinen Flüssigkeitsmengen und unter möglichster Vermeidung von Druckerscheinungen experimentiren musste, so kann man sich nicht genug über die Beharrlichkeit wundern, mit welcher an der Benutzung des Pergamentpapiers festgehalten wurde.

Der letzte erhobene Vorwurf ist eine natürliche Folge der beiden ersteren. Bei dem häufigen Wechsel der äusseren Flüssigkeit erhielt man rasch hinter einander überaus verdünnte Lösungen der diffundirten Substanzen, die ein ferneres, eingehenderes Untersuchen derselben beschwerlich, ja man kann sagen, unmöglich machten. Ausserdem war in den meisten Fällen bei derartigen Untersuchungen die Hauptaufmerksamkeit auf die Erscheinungen, die sich auf dem Dialysator abspielten und auf die Substanzen gerichtet, welche dort zurückblieben. Hierdurch erklärt es sich auch, warum wir in den physiologisch-chemischen Arbeiten unter Anwendung der Dialyse nur wenige Angaben über die Reihenfolge und Zeit des Austritts verschiedener Substanzen finden. Ferner, warum die Angaben über die Diffusibilität eiweissartiger Substanzen im Allgemeinen so überaus unzureichend und einander widersprechend sind, so dass man sogar noch die von Graham aufgestellten Unterschiede der krystalloïden und colloïdalen Substanzen aufrecht halten will.

Zur Vermeidung dieser aufgeführten Unvollkommenheiten in der Ausführung der chemischen Dialyse eiweisshaltiger Lösungen oder Substanzen war es durchaus nothwendig, die Flüssigkeiten vor allen freiwilligen Zersetzungen zu schützen, um unabhängig von Temperatur und Zeit, die einzelnen Erscheinungen verfolgen, beobachten und qualitativ wie quantitativ untersuchen zu können. Ferner musste das Diaphragma derartig gewählt werden, dass man vor zufälligen Aufweichungen und Zerreissungen sicher sein konnte, selbst wenn der Versuch nicht in wenigen Tagen, sondern erst in Wochen zum Abschluss gebracht werden konnte.

Aus diesem Grunde verwarf ich jedes Pergamentpapier und wählte die thierische Blase oder den Darm. Diese wurden dazu erst in Wasser eingeweicht, dann so viel als möglich mechanisch von Fetttheilchen gereinigt und schliesslich noch zu verschiedenen Malen mit Aether behandelt. So bearbeitete thierische Blasen oder Darme wurden dann unter Aether aufgehoben, worin sie selbst während Jahre liegen können, ohne auch nur im mindesten von ihrer Brauchbarkeit zum Versuch einzubüssen. Hierdurch ist man in den Stand gesetzt, immer einen grösseren Vorrath gereinigter Blasen oder Darme zur Disposition zu haben, obgleich auch eine Blase zu mehreren Versuchen der Reihe nach verwendet werden kann.

Als Aussenflüssigkeit benutzte ich Chloroformwasser, erhalten durch Schütteln von Wasser mit Chloroform im Ueberschuss und späteres Abstehenlassen, oder reinen Aether.

Um die Bedeutung dieser Abänderungen in der Anordnung der chemischen Dialyse eiweisshaltiger Lösungen oder Substanzen in's richtige Licht zu stellen, ist es erforderlich, dass wir jetzt jede Art derselben eingehender kennen lernen.

Dialyse unter Anwendung von Chloroformwasser.

Die Anwendbarkeit und Bedeutung des Chloroformwassers als Aussenflüssigkeit bei der chemischen Dialyse beruht auf den ausgezeichneten antiseptischen Eigenschaften des Chloroforms, selbst in minimalen Mengen. Diese Eigenschaft des Chloroforms ist bekannt; dass aber dieselbe auch dem Chloroformwasser zuzuschreiben ist, scheint, trotz gelegentlicher Hinweisungen darauf von meiner Seite, wenig Eingang und Anklang gefunden zu haben. Aus diesem Grunde halte ich es für geboten und für gerechtfertigt, wenn ich mich hier über die Einführung und Benutzung eines solchen Wassers ausführlicher ausspreche.

Im Jahre 1849 richtete Dr. Augend im „Journal de Chimie médicale“ die Aufmerksamkeit auf die ausgezeichneten antiseptischen Eigenschaften des Chloroforms, zumal dem gewöhnlichen Aether gegenüber. Als Beleg führte er folgenden Parallel-Versuch aus. Drei Gläser mit breiten ein-

geschliffenen Stöpseln wurden genommen; in's erste Glas wurden einige Tropfen Aether, in's zweite ebensoviel Chloroform gegeben, während das dritte Glas leer blieb. Darauf legte man in jedes Glas ein Stück Fleisch und schloss dieselben. Nach einigen Augenblicken zeigten sich schon folgende Erscheinungen: im Glase mit Chloroform hatte das Fleisch eine gelbrothe Farbe angenommen, in dem mit Aether zeigten sich gar keine Veränderungen. Eine Woche später zeigte das Fleisch im Glase mit gewöhnlicher Luft keine Veränderungen; im Glase mit Aether war das Fleisch dunkel geworden, und im Glase mit Chloroform hatte das Fleisch das Aussehen angenommen, als ob es gekocht worden wäre. Beim Oeffnen ergab sich, dass das Fleisch im Glase mit Luft und in dem mit Aether faulte und unangenehm roch, während das Fleisch im Glase mit Chloroform unverändert geblieben war, nur hatte es einen widerlichen Geschmack und Geruch nach Chloroform.

Diese Versuche veranlassten im Jahre 1866 den damaligen Chemiker bei der Verwaltung der kaukasischen Mineralwässer in Piütiporsk, Th. Schmidt, zu ähnlichen Versuchen, nur mit dem Unterschiede, dass er an Stelle des Chloroforms Wasser mit Chloroform gesättigt anwendete. Die antiseptischen Eigenschaften des Chloroforms kamen auch hier vollständig zur Geltung, und während Monate war es ihm gelungen, verschiedene Präparate aus dem Pflanzen- und Thierreich ohne sichtbare Veränderungen der äusseren Formen aufzubewahren. Erst im Frühjahr 1867 berichtete Th. Schmidt über seine Beobachtungen in einem besonderen Vortrage in der Versammlung der russischen balneologischen Gesellschaft in Piütiporsk und schlug die Anwendung des Chloroformwassers als ausgezeichnetes Mittel zum Aufbewahren organischer Präparate zu histologischen Studien den Anatomen wie allen Naturforschern vor.

Im Sommes desselben Jahres war ich auf Veranlassung des Statthalters des Kaukasus-Gebietes nach Piütiporsk zur Entscheidung einiger wichtiger balneologischer Streitfragen geschickt und machte bei dieser Gelegenheit nicht allein die Bekanntschaft von Th. Schmidt, dem wir die

sorgfältigsten chemischen Analysen aller einzelnen Mineralquellen in nnd um Piütiporsk verdanken, sondern überzeugte mich auch durch eigene Anschauung von der Vortrefflichkeit des Chloroforms als antiseptischen Mittels. Ich benutzte dasselbe auch sofort zur Aufbewahrung verschiedener Quellenabsätze organischen Ursprungs aus den heissen Schwefelquellen von Piütiporsk, so dass ich später diese Präparate nicht allein in Tiflis eingehender mikroskopisch untersuchen, sondern dieselben auch noch bis heute in unverändertem Zustande aufbewahren konnte.

Seit jener Zeit benutze ich beständig das Chloroformwasser zur Aufbewahrung derartiger Präparate aus dem Pflanzen- und Thierreich, die zu histologischen Untersuchungen benutzt werden sollen, und das Verfahren, das ich dabei einhalte, stellt sich am deutlichsten heraus, wenn ich auf einige Beispiele ausführlicher hinweise.

Im Herbst 1871 wurden reife, ganz frische Weintrauben mit Stengeln und einigen Blättern in verschiedene Glasgefässe mit eingeschliffenem Glasstöpsel, die mit Chloroformwasser angefüllt waren, hineingehängt. Schon nach einigen Augenblicken machte sich die Einwirkung des Wassers bemerkbar. Von der Oberfläche der einzelnen Beeren aus bemerkte man Strömungen, die sich zum Boden des Glasgefässes hin verbreiteten und dabei das Wasser schwach gelblich färbten. Nach einigen Tagen wurde das Chloroformwasser in einigen der Gefässe erneuert, in anderen dagegen wurden zum Wasser nur einige Tropfen Chloroform wieder hinzugesetzt und umgerührt. Die Einwirkung des Chloroformwassers auf die Trauben und Blätter — ein einfacher Auslaugungsprocess — ging ohne Unterbrechung vor sich; die Farbe der hellen Weinbeeren und der grünen Blätter ging allmählich in eine bräunliche, später braune, über, während die Farbe der blauen Weinbeeren (Saperavi) sich ohne Veränderung erhielt. In einigen Glasbüretten wurde das Chloroformwasser regelmässig alle acht Tage gewechselt, erneuert und dabei immer 200 Ccm. des abgegossenen Wassers nach gehörigem Eindampfen auf den Gehalt an Zucker geprüft, um hierdurch einen bestimmten Anhaltspunkt für

die Schnelligkeit des Auslaugens des Zuckers zu erhalten. Es ergab sich hierbei, dass ungefähr nach einem zwölfmaligen Wechsel des Wassers aller Zucker ausgezogen worden war. Von diesem Zeitpunkte an wurde das Chloroformwasser viel seltener gewechselt, ja bei einigen dieser Präparate ist es in den letzten vier Jahren gar nicht mehr verändert worden, und trotzdem haben sich keine Zersetzungen eingestellt.

Diese an den Weintrauben zuerst gemachten und verfolgten Erscheinungen des allmählichen Auslaugens führten mich auf den Gedanken der Benutzung des Chloroformwassers im Allgemeinen zu dialytischen Versuchen.

Das zweite Beispiel stammt aus dem Jahre 1874, wo ich auf Veranlassung der kaukasischen landwirthschaftlichen Gesellschaft einige Versuche über die Zucht der Seidenraupen ausführte. Im Verlauf derselben erschien es mir wünschenswerth, zur Veranschaulichung des Vorganges des Einspinnens, des Verpuppens der Seidenraupe und des späteren Austritts des Schmetterlings einige Präparate unter Anwendung des Chloroformwassers anzufertigen. In dieser Absicht wurden in sechs Probircylinder von 3 Cm. Oeffnung und 30 Cm. Höhe je eine Raupe aus dem letzten Stadium gegeben. Der erste Cylinder wurde darauf gleich mit Chloroformwasser angefüllt, mit einem Kork geschlossen und dieser mit Siegellack sorgfältig überzogen. In den anderen fünf Gläsern begannen die Raupen unverzüglich das Einspinnen, und je nachdem sie darin vorgeschritten waren, wurden sie durch Auffüllen von Chloroformwasser getödtet, mit Ausnahme des letzten Glases. Dieses blieb nach dem Abschluss der Coconbildung bis zum Ausschlüpfen des Schmetterlings stehen, und erst als dieser sich oberhalb des Cocons vollständig entfaltet hatte, wurde auch dieses Glas mit Chloroformwasser angefüllt und, wie oben, geschlossen. Nach einigen Wochen wurde das Chloroformwasser in allen sechs Gläsern nicht allein erneuert, sondern ausserdem noch in jedes Glas einige Tropfen Chloroform hineingegeben. Seitdem stehen diese Präparate ohne Veränderung, nur haben die Raupen nach und nach eine dunkle Farbe angenommen.

Das letzte Beispiel entnehme ich meinen Studien über das Blut. Wenn man durch Wasser einen Strom gewaschener Kohlensäure streifen lässt und dabei frisches defibrinirtes Säugethier- oder Vogelblut in kleinen Portionen hineintröpfeln lässt, so nimmt das Wasser die Blutfarbe an und schäumt stark. Unterbricht man nach einiger Zeit den Kohlensäurestrom, so sondert sich in der Ruhe ein leichter Niederschlag aus der Flüssigkeit ab. Diesen kann man nach dem Abziehen der überstehenden klaren, blutfarbigen Flüssigkeit mit kohlensäurehaltigem Wasser zu wiederholten Malen auswaschen und erhält schliesslich einen farblosen oder schwach bräunlich gefärbten Rückstand, der unter dem Mikroskop betrachtet, in unveränderter Form die Hüllen der rothen Blutkörperchen und die weissen Blutkörperchen zeigt. Derartig dargestellte Blutkörperchenhüllen werden schon während acht Jahren in Chloroformwasser aufbewahrt und zeigen durchaus keine Veränderungen.

Diese Thatsachen, und zwar insonderheit die an den Weintrauben gemachten Beobachtungen, liessen mich in dem Chloroformwasser ein vorzügliches Mittel erkennen, um ganz im Allgemeinen organische Substanzen einem vollständigen Auslaugungsprocesse unterwerfen zu können, ohne dabei irgend welche Zersetzungsprocesse befürchten zu müssen. Es kam hierbei nur noch darauf an, dass man in jedem einzelnen Falle die erhaltenen Auszüge leicht von den ausgelaugten Körpern trennen kann, ohne dabei zu der zeitraubenden Operation der Filtration seine Zuflucht nehmen zu müssen. Wo der auszulaugende Körper gleichsam schon an und für sich ein geschlossenes Ganzes bildet, wie bei den Weintrauben, da waren alle Bedingungen zur unmittelbaren Bildung von klaren Flüssigkeiten gegeben. Anders ist es aber, wenn man Gemenge von löslichen und unlöslichen Substanzen mit Chloroformwasser behandeln will. In solchen Fällen muss man sich gleichsam eine künstliche, gemeinschaftliche Hülle verschaffen, und diese findet man in der thierischen Blase oder im Darm.

Den auszulaugenden Körper giebt man in die Blase hinein, bindet dieselbe mit einem Faden weisser Seide zu und

hängt sie darauf in ein Stöpselglas, das zum Theil mit Chloroformwasser angefüllt ist. Jetzt beginnt die Dialyse, die man mit aller Ruhe bis in die kleinsten Einzelnheiten hinein verfolgen kann, ohne das Eintreten irgend welcher anderer Zersetzungen befürchten zu müssen, nur muss man sicher sein, dass der Glasstöpsel gut schliesst, und die Aussenflüssigkeit immer nach Chloroform riecht. Unter diesen Verhältnissen ist man vollkommen Herr des Versuches, kann das Chloroformwasser wann und so oft man will, erneuern, die einzelnen Diffusate untersuchen oder aufheben, — nur müssen solche Lösungen immer nach Chloroform riechen.

Wenn man grössere Quantitäten irgend einer Substanz in solcher Weise der Dialyse unterwerfen will, so ist zu befürchten, dass nicht schnell genug hinreichende Mengen von Chloroform aus der Aussenflüssigkeit in das Innere der Blase hinein diffundiren, um dadurch die Substanz vor Zersetzungen zu schützen. In einem solchen Falle ist es geboten, ein bestimmtes Volum Chloroformwasser gleich beim Beginn des Versuches unmittelbar mit der Substanz zusammen in die Blase hineinzugeben.

Unter Anwendung dieses Verfahrens der chemischen Dialyse stellt es sich dann heraus, dass alle in Wasser löslichen Substanzen in mehr oder weniger rascher Zeit diffundiren, während alle in Wasser unlöslichen Substanzen vollständig zurückbleiben, und zwar ohne Veränderung ihrer chemischen Natur und Form.

Schliesslich muss ich darauf hinweisen, dass in vielen, ja in den meisten Fällen die chemische Dialyse die Erscheinungen eines viel complicirteren Processes darbietet, nämlich die einer vielfältigen Dialyse. Die erste, und die wir allein beständig verfolgen können, spielt sich zwischen der Aussenflüssigkeit und dem Blaseninhalt im Ganzen ab. In dem Verhältniss aber, als diese fortschreitet und tiefer auf den Inhalt der Blase eingreift, stellen sich im Innern der Blase besondere dialytische Erscheinungen in all' den Fällen ein, wo die der Dialyse unterworfene Substanz aus Zellen, oder auch aus Zellen in Zellen besteht. In solchen Fällen, und dieselben kommen fast immer vor, unterliegt der Inhalt dieser

Zellen, die Zellenflüssigkeit — die wir auch mit dem vielbedeutenden Namen „Protoplasma“ bezeichnen können — dem Einflusse der Dialyse, und als Folge davon verlieren die Zellen nicht allein ihren in Wasser löslichen Inhalt, sondern durch den gleichzeitigen Eintritt von Chloroformwasser in das Innere der Zellen finden dort Erschlaffungen und Zusammenziehungen verschiedener Hüllen oder anderer, in Wasser unlöslicher Substanzen statt, die sich im Verlaufe des ganzen dialytischen Processes mit Hülfe des Mikroskopes in ausgezeichneter Weise verfolgen und studiren lassen.

In wie weit die von mir hier in Vorschlag gebrachte Anordnung und Anwendung der chemischen Dialyse wirklich von Bedeutung für chemisch-physiologische Untersuchungen werden kann, wird sich am besten aus folgenden einzelnen Versuchen ergeben.

I. Hühnereiweiss.

Wie bekannt, besteht das Hühnereiweiss aus grossen, zarten, zellenartigen Hüllen, in welchen eine blass-gelbliche, alkalisch reagirende eiweisshaltige Flüssigkeit eingeschlossen ist. Um diese Flüssigkeit zu trennen, muss man die Hüllen mit einer Scheere zerschneiden, die ausgetretene Flüssigkeit nach hinlänglichem Verdünnen mit Wasser durch Leinwand coliren und abpressen, um sie später noch zu filtriren. Die Filtration einer solchen Flüssigkeit ist aber eine überaus missliche Sache, denn sie erfolgt überaus langsam und führt nie zu reinen Resultaten, was auch von Hoppe-Seyler[1]) angegeben wird, indem er aufführt, dass das Maschengewebe des Hühnereiweisses noch nicht genügend isolirt worden ist.

Unterwirft man ganz frisches Hühnereiweiss, wie man es unmittelbar nach dem Zerschlagen der Eischale und nach der Trennung vom Dotter erhält, nach dem von mir vorgeschlagenen Verfahren in einer thierischen Blase in Chloroformwasser, der Dialyse, so ergeben sich folgende Beobachtungen.

Ueberaus rasch beginnt die Diffusion des Eiweisses und

[1]) Hoppe-Seyler, physiolog. Chem. 1881, S. 777.

geht ohne Unterbrechung so lange von Statten, bis die letzten Spuren derselben ausgetreten sind. Es ist dazu nur erforderlich, die Aussenflüssigkeit von Zeit zu Zeit zu erneuern, und wenn man schliesslich ein bestimmtes Volum des Diffusates abdampft, so erhält man einen überaus minimalen Rückstand, in dem man, nach dem Auflösen in wenig Wasser durch eine Tanninlösung, nur Spuren von Eiweiss und durch Glühen im Platintiegel nur minimale Quantitäten eines feuerfesten Rückstandes nachweisen kann. Hat man dieses erreicht, so kann man den dialytischen Process als abgeschlossen ansehen.

Die verschiedenen Diffusate sind vollständig klar, reagiren schwach alkalisch. Beim Erwärmen und beim Kochen erfolgt durchaus keine Gerinnung, es entweichen dabei Spuren von Schwefelwasserstoffgas, die sich mit Leichtigkeit durch Bleipapier nachweisen lassen, und die auf Zusatz von Essigsäure noch viel stärker hervortreten. Setzt man aber zur klaren Lösung, vor dem Erwärmen, Essigsäure, so erfolgt eine Ausscheidung von Eiweiss, doch ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, selbst nicht bei anhaltendem Kochen.

Alle diese Diffusate lassen sich im Wasserbade eindampfen ohne irgend welche Trübung, und wenn man schliesslich die concentrirte Lösung unter der Luftpumpe über Schwefelsäure und Chlorcalcium vollständig eintrocknet, so erhält man eine schwach-gelblich gefärbte, glasartige Eiweissmasse, die in Wasser vollständig auflöslich ist.

Der Rückstand in der Blase bildet eine weisse schleimige Masse, die in histologischer Hinsicht ein besonderes Interesse darbietet. Da mich augenblicklich ein tieferes Eingehen auf eine derartige mikroskopisch-histologische Untersuchung zu weit abführen würde, so stand ich von derselben vollständig ab, in der festen Ueberzeugung, dass sich bald jüngere Kräfte bereit finden werden, um diese angedeuteten Untersuchungen nicht allein aufzunehmen, sondern auch im Interesse der Embryologie durchzuführen. Nur soviel möchte ich mir erlauben noch hinzuzufügen, dass man unter dem Mikroskope in dieser Masse die feinsten Fibrillen, Nervenfasern und Ganglienzellen erkennen kann, zumal nach-

dem man die Präparate durch eine Eosinlösung gefärbt hat. Die Bilder derselben kann ich am besten dadurch veranschaulichen, wenn ich auf die Figuren 93, 94, 96 in Virchow's Cellularpathologie hinweise. Zwischen den genannten Formgebilden lassen sich noch einzelne Krystalle erkennen, über deren Natur ich mir kein Urtheil erlaube.

Mikroskopische Präparate aus diesem Rückstande lassen sich nach dem Färben mit Eosin in Glycerin ausgezeichnet aufbewahren.

Dieser Hüllenrückstand aus Hühnereiweiss ist in verdünnter Kalilösung leicht löslich, unter Entwickelung von Ammoniak. In einer solchen Lösung entsteht durch Zusatz von Essigsäure augenblicklich ein Niederschlag; kocht man aber erst die alkalische Lösung und setzt dann Essigsäure im Ueberschuss hinzu, so erfolgt nicht allein, wie früher, eine Fällung, sondern auch eine starke Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. In diesem Verhalten liegt der Beweis, dass diese unlöslichen Hüllen aus dem Hühnereiweiss nicht aus einer, dem unlöslichen Caseïn in der Milch, ähnlichen Substanz bestehen, sondern aus einem unlöslichen Albumin oder Nucleïn.

II. Hühnereiweiss.

Frisches Hühnereiweiss wurde mit der Scheere zerschnitten, mit Wasser angerührt, colirt, und darauf die ziemlich klare, nur schwach opalisirende Flüssigkeit, von schwach alkalischer Reaction, nach einem Zusatz von Essigsäure im Wasser einige Zeit hindurch digerirt. Es erfolgte eine vollständige Ausscheidung des Eiweisses, so dass im Filtrat mit Salpetersäure keine Eiweissreaction mehr erhalten werden konnte. Das coagulirte Eiweiss wurde sorgfältig ausgewaschen, zwischen Fliesspapier leicht abgetrocknet, von demselben vorsichtig abgenommen und darauf in einem Stöpselglase mit Wasser durchgeschüttelt. Darauf wurden zur Masse einige Tropfen einer verdünnten Kalilösung gegeben und umgeschüttelt. Es erfolgte augenblicklich eine theilweise Lösung des Eiweisses, zugleich damit eine deutliche Entwickelung von Ammoniak, und die ganze Masse zeigte,

obgleich der grösste Theil des coagulirten Eiweisses noch ungelöst blieb, eine stark alkalische Reaction.

Um das so gebildete Kalialbuminat von dem noch unlöslichen Eiweiss zu trennen, wurde die ganze Masse in einer thierischen Blase der Dialyse in Chloroformwasser unterworfen. Das Diffusat bildete eine klare, alkalisch reagirende Lösung, während schliesslich in der Blase der Ueberschuss des coagulirten Eiweisses zurückblieb.

Weiter verfolge ich diese Thatsachen nicht, da es sich nur um einen Beleg für die Anwendung der chemischen Dialyse handelt.

III. Caseïn.

Vollständig entfettete Magermilch wurde nach hinreichendem Verdünnen mit Wasser durch Essigsäure gefällt. Das Caseïn schied sich rasch und vollständig ab, so dass es darauf mit Wasser leicht vollständig ausgewaschen werden konnte. Schliesslich wurde das Caseïn in einem Stöpselglase noch einmal mit Aether ausgeschüttelt, wodurch aber nur noch Spuren von Fett angezeigt werden konnten.

Das blendend weisse Caseïn wurde an der Luft getrocknet und darauf in einem Stöpselglase, in gleicher Weise wie im vorigen Versuche mit Eiweiss, mit Wasser und verdünnter Kalilösung behandelt, doch so, dass ein grosser Ueberschuss von Caseïn war. Der Inhalt des Glases bildete nach und nach einen Gallert mit eingelagerten weissen Flocken, zeigte eine überaus schwache alkalische Reaction, doch durchaus keine Entwickelung von Ammoniak, selbst nicht nach einem 48stündigen Stehen. Zu einer kleinen Lösung dieser Masse wurden noch einige Tropfen Kalilösung gegeben, wodurch rasch eine vollständige Auflösung erfolgte, doch zugleich machte sich auch eine deutliche Entwickelung von Ammoniak bemerkbar.

Um aus der gallertartigen Caseïnmasse das gebildete Kalicaseïnat auszuscheiden, wurde die ganze Masse erst mit etwas Wasser angerührt und in einer Blase, in Chloroformwasser der Dialyse unterworfen. Der Zweck wurde vollständig erreicht. Es diffundirte rasch und vollständig eine

klare Lösung vom Kalicaseïnat hindurch, während in der Blase der Ueberschuss an Caseïn zurückblieb, das sich durch eine deutlich saure Reaction auszeichnete.

Dialyse unter Anwendung von Aether.

Den Ausgangspunkt dieser Versuche bildeten meine osmotischen Versuche unter Anwendung von Aether, über die ich in zwei verschiedenen Artikeln[1]) schon berichtet habe. Dort beobachteten und verfolgten wir die unmittelbare Einwirkung auf einen, zu einem Ganzen geschlossenen Complex von Zellen; so auf Weintrauben, Kirschen, Pilze, oder auf kleine Thiere, wie Mäuse, Frösche, Eidechsen. Durch diese Versuche ergab sich, dass durch die unmittelbare Einwirkung des Aethers, gleichsam durch einen einfachen Verdrängungsprocess, aus dem Innern jener Objecte, alles Wasser mit den in demselben aufgelösten Substanzen und Salzen herausgedrängt wurde, wie sich andere Substanzen in Aether auflösten, und wie schliesslich alle einzelnen Zellen und Gewebe des Objectes von Aether vollständig durchdrungen und angefüllt wurden. Zugleich traten dabei noch secundäre Erscheinungen, in Folge des Zusammenwirkens von Flüssigkeiten verschiedener Zusammensetzung und Eigenschaften aus verschiedenen Zellen und Gefässen auf, die sich durch Ausscheidungen verschiedener amorpher, oder auch krystallinischer Verbindungen, im Innern des Objectes, oder auf der Oberfläche desselben, oder in den ausgetretenen Flüssigkeiten zeigten. Hierdurch wurden die Erscheinungen und das allgemeine Bild derartiger osmotischer Versuche überaus complicirt, verlieren aber dadurch durchaus nicht an Interesse und Bedeutung, nur muss man, um sie in's richtige Licht stellen zu können, erst mit einfachen Versuchen anfangen. In dieser Absicht wurden Substanzen thierischen oder pflanzlichen Ursprungs, deren Zusammensetzung schon bekannt ist, der chemischen Dialyse, unter Anwendung der thierischen Blase oder des Darmes, als Diaphragma, und von Aether als Aussenflüssigkeit, unterworfen.

---

[1]) Bull. Acad. St. Petersbourg **21**, 243—252; **22**, 533—550.

Die weitere Anordnung dieser Versuche ist durchaus dieselbe wie bei denjenigen mit Chloroformwasser.

Nach diesen einleitenden Worten können wir zu den einzelnen Versuchen übergehen.

Kuhmilch.

Sehr rasch nach dem Aufhängen der mit Milch gefüllten Blase in Aether beginnt die Dialyse. Auf der Oberfläche der Blase zeigen sich an verschiedenen Stellen einzelne farblose, wasserhelle Tropfen, die nach und nach an Volum zunehmen und schliesslich sich am Boden des Glases ansammeln. Zugleich damit findet ein Aufblähen der Blase statt, so dass sie sich erhebt, auf dem Aether schwimmt, um aber nach einiger Zeit zusammenzusinken und dann in den Aether hineinhängt. Die Dialyse schreitet ohne Unterbrechung fort; die ausgetretene Flüssigkeit nimmt zu, zeigt eine gelbliche Färbung, opalisirt und wird sogar trübe. Später werden die Erscheinungen schwächer und hören schliesslich ganz auf, so dass man die Dialyse als abgeschlossen betrachten kann. Um hierüber eine grössere Sicherheit zu erhalten, ist es am besten, die Blase in ein anderes Stöpselglas mit frischem Aether hineinzuhängen, und dort zu verfolgen, ob sich nach längerer Zeit noch einzelne Tropfen einer wässerigen Flüssigkeit zeigen oder nicht. Ist das Letztere der Fall, so unterwirft man den Aether einer Destillation und erhält dabei als Rückstand nur minimale Spuren eines fettartigen Rückstandes, so dass man daraus schliessen muss, dass Butter, selbst in einem Auflösungsmittel wie Aether, nicht die thierische Blase durchdringen kann.

Die mehr oder weniger trüben Diffusate werden darauf in einen graduirten Messcylinder zusammengegossen, die Gläser mit einem bestimmten Volum reinen Wassers nachgespült und schliesslich das ganze Volum der Diffusate bestimmt, um nun nach Wunsch die weitere Untersuchung derselben vornehmen zu können. In den meisten Fällen reagirt das Diffusat schwach sauer, daher die Trübung durch Ausscheidung von Caseïn, die aber nach Zusatz von verdünnter Essigsäure noch mehr zunimmt. Nachdem man das Caseïn

durch Filtration getrennt hat, kann man im Filtrat in bekannter Weise das Albumin, Pepton, Zucker u. s. w. bestimmen.

Schliesslich schreitet man zur Untersuchung des Blaseninhalts.[1]) Beim Oeffnen der Blase zeigt sich zuerst eine Quantität Aether, die sich leicht abgiessen lässt. Darauf folgt eine weisse gallertartige Masse und unter dieser eine blendend weisse oder gelbliche Käsemasse, die die Form der Blasenspitze angenommen hat.

Frauenmilch.

In gleicher Weise kann man auch Frauenmilch der Aetherdialyse unterwerfen. Es sammelt sich alsdann am Boden des Glases eine farblose oder schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit an, und wenn man nach dem Schluss des Processes die Blase öffnet, so findet man in derselben Aether und einen unbedeutenden, gallertartigen Rückstand. Giebt man darauf zum Inhalt ein bestimmtes Volum Wasser, schüttelt um, schliesst wieder die Blase und giebt sie wieder in Aether, so erfolgt von Neuem die Dialyse. In dieser Weise kann man die Dialyse so lange wiederholen, bis sich im Diffusat die Gegenwart von Zucker nicht mehr nachweisen lässt. Untersucht man nun den Blaseninhalt, so findet man auf dem Boden der Blase eine Gallerte, aber durchaus keine Käsemasse, und ferner noch Aether, der in reichlicher Menge Fett aufgelöst hat. Untersucht man schliesslich die Gallerte unter dem Mikroskop, so besteht dieselbe theils aus unveränderten Milchkörperchen, theils aus deutlichen hyalinen Hüllen, theils aus einer granulirten Masse, die sich ebenso wie die Hüllen durch Eosin färben lassen und dadurch überaus deutlich hervortreten.

---

[1]) Dieser interessante Versuch, auf den ich in einer besonderen Arbeit: über die Zusammensetzung der Milch, in grösserer Ausführlichkeit zurückzukommen gedenke, wurde von mir in der Sitzung der kaiserlichen kaukasischen medicinischen Gesellschaft am 16./28. Decbr. 1878 demonstrirt.

Malz.

Frisch geschrotenes Malz (aus der Bierbrauerei von F. Wetzel in Tiflis) wurde in einer Reibschale zerrieben, abgesiebt und von dem so erhaltenen weissen, körnigen Mehl wurden 25,0 Grm. mit 50 Ccm. Wasser gemischt und, wie oben, in einer thierischen Blase der Dialyse unterworfen. In drei Tagen waren 30 Ccm. einer gelblich gefärbten, etwas trüben und sauer reagirenden Flüssigkeit ausgetreten, die sich sowohl durch einen starken Zuckergehalt, als auch durch kräftig wirkende Diastase auszeichnete.

Der Rückstand in der Blase wurde darauf wieder mit Wasser aufgerührt und wieder dialysirt, wobei in drei Tagen wieder 53 Ccm. einer klaren Flüssigkeit erhalten wurden, die reich an Zucker und Diastase waren.

Bierhefe.

Frische Bierhefe wurde durch ein feines Haarsieb geschlagen, darauf mit kaltem Wasser, durch Aufrühren und Absitzenlassen, zu wiederholten Malen ausgewaschen, bis das Wasser nicht mehr sauer reagirte, und darauf der Dialyse unterworfen.

Die thierische Blase blähte sich bald nach dem Hineinhängen in Aether auf, so dass sie schwamm, doch nach einiger Zeit fiel sie zusammen und sank in den Aether hinab. Zu gleicher Zeit zeigten sich einige, mehr oder weniger bräunlich gefärbte Tropfen, die sich nach und nach am Boden des Gefässes zu einer klaren Flüssigkeit ansammelten. Die Dialyse war in vollem Gange, nahm nach und nach wieder ab, um schliesslich ganz aufzuhören. Hiervon überzeugte man sich am besten, wenn man die Blase in ein Glas mit frischem Aether hineingab und sich nach 24 Stunden am Boden keine Wassertropfen zeigten. Ist dieses erreicht, so nimmt man die Blase heraus, öffnet sie, um mit einem Glasstabe eine kleine Probe der einmal dialysirten Hefe zur mikroskopischen Untersuchung herauszunehmen, und um darauf ein bestimmtes Volum Wasser in die Blase hineinzugeben. Hat man dieses gethan, so bindet man die Blase wieder zu, schüttelt den Inhalt derselben sorgfältig um und

giebt schliesslich die Blase wieder in frischen Aether hinein. Es erfolgt die zweite Dialyse, die Erscheinungen bleiben dieselben, und naeh dem Schluss derselben leitet man eine dritte Dialyse u. s. w. ein, bis man sich durch die mikroskopische Untersuchung der rückständigen Hefe und durch die Prüfung des Diffusats überzeugt hat, dass der Process als abgeschlossen angesehen werden kann. Untersucht man darauf die einzelnen diffundirten Lösungen in Wasser der Reihe nach, so findet man, dass die ersten derselben ein überaus starkes Invertirungsvermögen von Rohrzucker besitzen; in den späteren nimmt dieses Vermögen mehr ab, und in den letzten lässt es sich gar nicht mehr constatiren, worin dann ein Anzeichen für den Schluss des ganzen dialytischen Processes zu sehen ist. Somit enthalten diese Lösungen nicht unbedeutende Quantitäten von Invertin. Ausserdem liessen sich in den Diffusaten noch Leucin, Tyrosin, Glycerinphosphorsäure, Albumin, Pepton nachweisen, und auch quantitativ bestimmen.

Die Aetherlösung giebt nach dem Abdampfen an der Luft einen unbedeutenden Rückstand, der zum grössten Theil aus feinen, krystallinischen Nadeln besteht, die in Alkohol leicht löslich sind. Die Natur dieser Nadeln ist noch nicht näher festgestellt worden, nur soviel ist gewiss, dass sie nicht aus Cholesterin bestehen. Ausser diesem Körper enthält der Rückstand noch Spuren von Buttersäure und Essigsäure, bei völliger Abwesenheit von Phosphorsäure, die auf ein Vorhandensein von Lecithin hinweisen würde.

Der Rückstand in der Blase besteht aus einer dickbreiigen Masse, in der man in den meisten Fällen einzelne weisse, runde Körner untermischt findet, und die man durch Aufschlämmen in Wasser und Absitzenlassen trennen kann, da sie sich schneller zu Boden setzen als die Hefezellen. Diese Körner bestehen aus reinem Tyrosin.

Die einzelnen Hefezellen unter dem Mikroskop betrachtet, stellen sich als farblose Hüllen dar, in deren Innern man ein oder zwei dunkle Kerne bemerken kann, die bald in der Mitte, bald, und dieses meistens, an einer Seite der Hülle anliegen. Durch eine Eosinlösung werden die Hüllen

roth, durch Jodtinctur braun gefärbt; nach langem Kochen der Hüllen in Wasser, mit oder ohne Schwefelsäure, nahmen dieselben auf Zusatz von Jodlösung durchaus keine blaue Färbung an. Behandelt man unter dem Mikroskope auf dem Objectglase eine Probe eines solchen Hefenrückstandes mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure, so werden ziemlich rasch die farblosen Hüllen aufgelöst, während die früher in die Zellen eingeschlossenen kleinen Kerne frei werden und als kleine Tropfen, Oeltropfen, herumschwimmen. Wie unter dem Mikroskope, so lässt sich derselbe Versuch auch im Grossen ausführen. Hierbei färbt sich die concentrirte Schwefelsäure erst braun, dann schwarz. Nach einiger Zeit mischt man die ganze Masse in kleinen Portionen mit Wasser, um jede Erwärmung zu vermeiden, wobei sich die bräunlich gefärbten Massen in reichlichster Menge absondern. Schliesslich wird diese Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, aus dem man durch Abdampfen einen Rückstand erhält, der alle Eigenschaften eines Oeles oder Fettes besitzt.

In einem quantitativen Versuche erhielt ich aus dem bei 100° getrockneten Hefenrückstande nach dem Abschluss der Dialyse 13,52 % eines ölartigen Rückstandes von gelblicher Farbe, der bei höherer Temperatur, unter Verbreitung eines Geruchs nach Bernsteinsäure verbrannte. Dieses Oel liess sich durch Behandeln mit einer alkoholischen Kalilösung vollständig verseifen.

Wenn die mitgetheilten Thatsachen gewiss schon die Bedeutung der chemischen Dialyse, unter Anwendung von Aether, für eine specielle Untersuchung der Hefe in deutlichster Weise darlegen, so möchte ich doch noch zum Schluss die Resultate einer quantitativen Analyse einer Bierhefe hinzufügen.

In 100 Theilen der dickbreiigen Hefe wurden gefunden:

Wasser	87,66 %
Albumin	0,16 „
Invertin	0,52 „
Extractivstoffe	6,35 „
Hefenrückstand	5,22 „
Aetherrückstand	0,17 „
	100,08

Hieraus ergiebt sich für die bei 100° getrocknete Hefe:

Albumin	1,29 %
Invertin	4,19 „
Extractivstoffe	51,12 „
Hefenrückstand	42,02 „
Aetherrückstand	1,38 „
	100,00

Diese Resultate bestätigen und erweitern in ausgezeichneter Weise die Beobachtungen von Prof. von Nägeli, die er in seiner bekannten Abhandlung: „Ueber die chemische Zusammensetzung der Hefe“ niedergelegt hat, auf die ich aber hier gegenwärtig nicht näher eingehen kann.

Das hier über Hefe Mitgetheilte entnehme ich einer grösseren Arbeit, die schon seit einigen Jahren als fast abgeschlossen im Manuscript vorliegt, aber der Oeffentlichkeit nicht übergeben wurde, da noch eine Reihe von Elementaranalysen durchaus wünschenswerth war, zu deren Ausführung ich aber, durch verschiedene Umstände und Verhältnisse verhindert, nicht kommen konnte. Hoffentlich gelingt es mir, in nächster Zeit das Versäumte nachzuholen.

Tiflis, 20. Januar 1883.

Studien über Milch;

von

Heinrich Struve.

Im December 1878 und im März 1879 machte ich der kaiserlichen kaukasischen medicinischen Gesellschaft in Tiflis Mittheilungen über die chemische Zusammensetzung der Milch, wobei ich mich auf osmotische Erscheinungen, hervorgerufen mit Hülfe von Kalbsblasen und von mit Chloroform gesättigtem Wasser oder von Aether als Aussenflüssigkeit stützte. Hierbei sprach ich mich in bestimmtester Weise für die Existenz von Hüllen der Milchkügelchen aus. Damals legte ich auch verschiedene analytische Resultate vor, fügte aber hinzu, dass es nothwendig und wünschenswerth wäre, das Ausgesprochene durch neue Beobachtungen, Versuche und chemische Analysen noch mehr zu bestätigen.

Seitdem sind drei Jahre vergangen, und wenn ich jetzt zu diesem Gegenstande wieder zurückkehre, so liegt die Veranlassung dazu in der Schrift von Dr. Th. Biedent[1]): „Die Kinderernährung im Säuglingsalter“, die ich erst im Sommer vorigen Jahres kennen lernte, und in den beiden Aufsätzen von Dr. Radenhausen[2]) über Frauenmilch.

Mit den von Biedert und Radenhausen ausgesprochenen Ansichten über die Eigenschaften und Existenz des

---

[1]) Th. Biedent, die Kinderernährung im Säuglingsalter. Stuttgart 1880.

[2]) Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. phys. Chem. 1881, **5**, 13 u. 272.

Caseïns in der Frauenmilch kann ich nicht übereinstimmen, und diese Ueberzeugung veranlasst mich, hier in kurzer Zusammenstellung Einiges aus meinen Milchstudien mitzutheilen, doch leider auch nur in Form einer vorläufigen Notiz, ebenso wie ich dieses der hiesigen medicinischen Gesellschaft gegenüber in der Sitzung am 22. November 1882 that.

In dieser Absicht folgen hier zuerst die Analysen von

	Frauenmilch.	Kuhmilch.		
		Milch.	Magermilch.	Rahm.
Butter	2,76	3,52	0,65	2,87
Caseïn, unlösliches	0,46	2,55	2,14	0,40
Caseïn, lösliches	0,14	0,07	0,08	
Albumin	0,94	0,38	0,32	0,06
Pepton	0,41	0,32	0,30	0,02
Zucker	3,68	3,81	3,69	0,12
Salze	0,21	0,75	74,82	14,53
Wasser	91,40	88,60		
	100,00	100,00	82,00	18,00

Diese analytischen Resultate, die durch verschiedene andere Analysen bestätigt sind, bedürfen keine weitere Erklärung, und gestützt auf dieselben, ebenso wie auf andere Beobachtungen und Untersuchungen, komme ich zu folgenden Schlüssen:

1) Frauenmilch und Kuhmilch enthalten die gleichen Eiweisssubstanzen.
2) Frauenmilch enthält weniger Eiweisssubstanzen als Kuhmilch, und insonderheit weniger Caseïn.
3) Alle in der Milch in Lösung enthaltenen Eiweisssubstanzen können durch die Dialyse unter Anwendung von Chloroformwasser vom ungelösten Caseïn und von der Butter getrennt werden.
4) Ein Theil des ungelösten Caseïns bildet die Hüllen der Milchkügelchen und scheidet sich im Rahm aus, der andere Theil bleibt in der Magermilch.
6) In der Frauenmilch ist auch nur ein bestimmter Theil des ungelösten Caseïns für die Hüllen zu veranschlagen.
7) Die Milchkügelchen blähen sich beim Schütteln mit Aether auf.
8) Die Verdaulichkeit einer jeden Milch steht im umgekehrten Verhältniss zu dem Quantum Caseïn, das nicht zur Bildung der Hüllen gehört und sich in der Magermilch ausscheidet.
9) Aus 8. folgt, dass der Vorschlag des Dr. Biedent zur künstlichen Ernährung von Kindern im ersten Säuglingsalter nur Rahm der Kuhmilch zu verwenden, durchaus richtig ist.

10) Das Caseïn der Frauenmilch, ebenso wie das der Kuhmilch zeigen immer eine saure Reaction.
11) In der Frauenmilch findet sich nur eine kleine Quantität Butter im freien Zustande.

Diese einzelnen Schlussfolgerungen hoffe ich in nächster Zeit in möglichster Ausführlichkeit zu erörtern und bleibe deswegen für jetzt nur bei den beiden letzten Schlüssen stehen, da ich durch dieselben die Angaben von Biedent und Radenhausen widerlege.

Versetzt man irgend eine Milch mit einem Ueberschuss von starkem Alkohol (98°), so erfolgt augenblicklich eine starke Fällung, die sich rasch absetzt, so dass die überstehende Flüssigkeit vollständig wasserhell wird. Lässt man das Gemenge einige Tage ruhig stehen, so scheiden sich sowohl am Boden des Gefässes, als auch an den Wänden derselben gut ausgebildete Krystalle von Milchzucker aus, die fest ansitzen. Den flockigen leichten Niederschlag kann man durch Aufrühren leicht von den Krystallen trennen, auf einem Filter sammeln, mit Alkohol auswaschen und schliesslich in einem anderen Stöpselglase zur Entfernung der Butter mit Aether behandeln. Dieses Ausziehen des Fettes durch Aether geht langsam von Statten, da sich die Butter im Niederschlage nicht im freien Zustande, sondern vorzüglich noch in den Hüllen eingeschlossen befindet. Ist schliesslich alles Fett ausgezogen, so trocknet man den Rückstand zwischen Fliesspapier an der Luft und erhält so ein weisses, mehr oder weniger lockeres Pulver, das sich an der Luft nicht weiter verändert. Dieser Niederschlag besteht aus dem Gemenge aller verschiedener Eiweisskörper der Milch, Milchzucker und Spuren anorganischer Salze, und presst man denselben nach dem Aufquellen in Wasser mit Lackmuspapier, so zeigt er eine alkalische Reaction. Unterwirft man einen derartigen Niederschlag in einer Thierblase in Chloroformwasser dem dialytischen Process, so findet man nach einiger Zeit in der Aussenflüssigkeit nicht allein die Spuren von Zucker und anorganischen Salzen, sondern auch noch das Pepton und einen Theil des Albumins, während der Rückstand in der Blase aus Caseïn mit dem Rest von Albumin besteht, der sich immer noch durch eine deutliche alkalische Reaction auszeichnet.

Der durch Alkohol erhaltene Milchniederschlag giebt beim Verbrennen und Glühen im Platintiegel unter Zutritt von Luft eine weisse Asche, die aus phosphorsaurer Kalkerde besteht.

Wenn man dagegen Milch nach gehörigem Verdünnen

mit Wasser durch Essigsäure oder Kohlensäure fällt, so erhält man einen Niederschlag, der nur aus Caseïn und Fett besteht. Sammelt man diesen Niederschlag und zieht darauf das Fett durch Aether aus, so erhält man schliesslich als Rückstand reines Caseïn, das sich stets durch eine saure Reaction auszeichnet und beim Verbrennen und Glühen im Platintiegel eine schwer verbrennliche Kohle hinterlässt, die von Phosphorsäure mit Spuren von Kalkerde durchtränkt ist.

Da nun Biedent zur Fällung von Frauenmilch immer Alkohol angewendet hatte, so ist es nach Obigem durchaus nothwendig, dass sein Caseïn eine alkalische Reaction zeigte; leider ist es aber nie reines Caseïn gewesen, und daher die falsche Auffassung der alkalischen Reaction.

Durch diese Versuche und Auseinandersetzungen wird auch die Ansicht von Radenhausen, nach welcher in der Frauenmilch kein Caseïn enthalten sein soll, widerlegt.

Was den Ausspruch von Radenhausen: „die Milchkügelchen sind zum grössten Theil freie Fettkügelchen“ betrifft, so gründet sich derselbe auf die Erscheinungen, die sich beim Schütteln von frischer Milch mit Aether herausstellen. Diese Erscheinungen sind überaus interessant, doch nicht neu, denn schon in der Sitzung vom 22. Decbr. 1878 legte ich der hiesigen kaiserlichen medicinischen Gesellschaft diesen Versuch in aller Ausführlichkeit vor, worüber auch seiner Zeit in den Protocollen berichtet worden ist.

Schüttelt man nämlich ein bestimmtes Volum, z. B. 10 Ccm. Kuhmilch mit 40 Ccm. Aether, so tritt nach einigen Augenblicken des Schüttelns ein Moment ein, wo der ganze Inhalt des Cylinders sich zu einer gallertartigen Masse verdickt, so dass man den Cylinder umdrehen kann, wobei nur wenige Tropfen von Aether herausfliessen. Diese Gallertbildung wird durch das Aufblähen der Hüllen der Milchkügelchen hervorgerufen, ohne dass dadurch ein Zerplatzen derselben und in Folge davon ein Freiwerden der Butter stattfindet. Je geringer der Fettgehalt einer Milch, um so schwächer die Gallertbildung und um so schneller sammelt sich unter der Gallertschicht die völlig entfettete Magermilch an, in der man unter dem Mikroskope keine Milchkügelchen mehr auffinden kann, und oberhalb der Gallerte Aether, der nur Spuren von Fett enthält.

Wenn man in gleicher Weise Frauenmilch mit Aether schüttelt, so sondern sich später in der Ruhe auch drei verschiedene Schichten ab: unten eine schwach opalisirende wässerige Flüssigkeit, dann nur Gallerte und zuletzt Aether, der nur kleine Antheile von Butter aufgelöst enthält. Wie-

derholt man das Schütteln und Absitzenlassen einige Male, so erreicht man bald einen Moment, wo das Volum der Gallerte nicht mehr zunimmt. Ueberlässt man dann das Ganze der Ruhe, so findet man, dass, je höher der Buttergehalt der Frauenmilch, desto bedeutender die Gallertschicht, und desto geringer das Volum der opalisirenden Flüssigkeit ist und umgekehrt. Aus dem Volumverhältniss dieser beiden Schichten kann man selbst mit einiger Sicherheit über die Güte einer Frauenmilch entscheiden, nur muss die Milch in recht frischem Zustande zum Versuch verwendet werden können. Diese Bedingung ist von Bedeutung und findet eine vollständige Erklärung in dem grösseren Gehalt an alkalisch reagirenden Verbindungen in jeder Frauenmilch. Wie bekannt, stellt sich in der Frauenmilch der Säurungsprocess viel langsamer ein, als in jeder Kuhmilch, und zwar in Folge der stärkeren Alkalinität. Je länger aber eine Frauenmilch ausserhalb des Organismus sich selbst überlassen bleibt, ohne in den Säurungsprocess einzutreten, desto mehr macht sich der Gehalt an freien Alkalien oder richtiger alkalisch reagirenden Verbindungen auf die in der Milch im unlöslichen Zustande enthaltenen Eiweisskörper geltend, indem ein Theil derselben aufgelöst wird. Zu diesen Eiweisskörpern gehören auch die Hüllen der Milchkügelchen, somit wird durch das Stehen der Milch ein Theil dieser Hüllen aufgelöst und als Folge davon ein Theil der Butter in Freiheit gesetzt, der durch Schütteln mit Aether aufgelöst und ausgezogen werden kann. Eine solche Milch enthält demnach weniger Milchkügelchen und giebt beim Schütteln mit Aether ein kleineres Volum an Gallerte.

Hierdurch erklärt es sich auch, warum nur zu oft die Bestimmung des Buttergehalts einer Frauenmilch mit Hülfe des Lactometers von Feser niedriger ausfällt, als der Buttergehalt, der sich durch die chemische Analyse unmittelbar ergiebt.

Nimmt man eine derartige Ausschüttelung von Frauenmilch mit Aether in einem Scheidetrichter vor, so kann man nach einiger Zeit des ruhigen Abstehens die opalisirende Flüssigkeit ablassen und näher untersuchen. In den meisten Fällen erhält man in einer solchen Lösung auf Zusatz von verdünnter Essigsäure eine deutliche und vollständige Fällung des aufgelösten Caseïns, das sich auf einem Filter sammeln und auswaschen lässt. Aus dem Filtrat kann man darauf das Albumin durch Kochen und später das Pepton durch eine Tanninlösung fällen.

Die im Scheidetrichter rückständige Gallerte mit dem

überschüssigen Aether kann man in einen Glaskolben abfliessen lassen und darauf der Destillation unterwerfen. Bei einer Temperatur von gegen + 40° destillirt der freie Aether vollständig über, so dass im Kolben als Rückstand die Gallerte mit kleinen Antheilen freier Butter zurückbleibt. Steigert man nun die Temperatur, so stellt sich ungefähr erst bei + 60° ein eigenthümliches Geräusch im Kolben ein, zugleich damit destilliren kleine Antheile von Aether über. Nach einiger Zeit hören alle diese Erscheinungen wieder auf und lässt man jetzt den Kolben mit dem Inhalt erkalten, so findet man in demselben eine wiederhergestellte Milch, in der man unter dem Mikroskop die unveränderten Milchkügelchen beobachten kann. Schüttelt man einen solchen Rückstand mit Aether, so erhält man die frühere Gallerte wieder, freilich nicht in so vollständigem Masse, als mit frischer Milch, da ein Theil der Hüllen durch den Einfluss des längeren Erwärmens nicht allein in einen mehr unelastischen Zustand übergegangen, sondern zum Theil zerplatzt ist.

Aehnliche Erscheinungen beobachtet man, wenn die Gallerte nach einem Zusatz von Wasser sich selbst überlassen bleibt, so dass nach und nach der Aether verdunsten kann. Man erhält dann eine wässerige Milch, in der man unter dem Mikroskope die Milchkügelchen in ursprünglicher Form wieder constatiren kann.

Um sich von dem Vorhandensein der Hüllen an den durch Aether aufgequollenen Milchkörperchen in schlagendster und einfachster Weise zu überzeugen, hat man nur nöthig, eine kleine Probe einer solchen Milchgallerte auf einem Objectglase mit einer Eosinlösung zu versetzen, nach einigen Augenblicken einen Tropfen Glycerin hinzuzugeben und dann die Probe nach dem Auflegen eines Deckgläschens unter dem Mikroskope zu betrachten. Man erblickt dann Milchkörperchen, Butterkügelchen und zwischen diesen überaus zarte zusammengefallene Hüllen in den verschiedensten Formen, die durch die Eosinlösung eine rothe Farbe angenommen haben. Oder man behandelt eine Probe der Gallerte auf dem Objectglase mit verdünnter Salpetersäure oder Molybdänsalpetersäure, wie man dieselbe zum Nachweis von Phosphorsäure anwendet, wodurch die Hüllen verdickt werden, so dass sie, unter dem Mikroskope betrachtet, überaus deutlich hervortreten.

Da ich oben die Resultate der chemischen Analyse einer Frauenmilch und Kuhmilch aufgeführt habe, so halte ich es für geboten, ganz im Allgemeinen auf den Gang solcher Analysen etwas näher einzugehen.

Ich hielt mich bei diesen Analysen durchgängig an die von Hoppe-Seyler angegebene Methode, unter Anwendung von Essigsäure und Kohlensäure, die auch für die Analysen von Frauenmilch ausreicht, wenn man nur die Ausführung des Versuchs, in Berücksichtigung des geringeren Gehaltes an Caseïn einer solchen Milch, etwas abändert.

Fällt man nämlich Kuhmilch nach gehörigem Verdünnen mit Wasser durch Essigsäure und Kohlensäure, so setzt sich, wie bekannt, der gebildete Niederschlag ziemlich rasch zu Boden. Nur wenn die in Untersuchung genommene Milch überaus butterreich ist, so ereignet es sich, dass einzelne Partikel des Ausgeschiedenen sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln, sich schwer zu Boden setzen und daher bei der darauf folgenden Filtration nur zu leicht auf's Filter kommen, dasselbe verstopfen, so dass die Filtration nur überaus langsam und schwierig von Statten geht.

Behandelt man in gleicher Weise Rahm, so beobachtet man, dass nach dem Zusatz von Essigsäure und dem längeren Durchleiten von Kohlensäure das Ausgeschiedene nicht zu Boden fällt, sondern im Gegentheil sich langsam auf der Oberfläche ansammelt, dort nach und nach eine dicke Schicht bildet, unter welcher eine mehr oder weniger trübe Flüssigkeit steht, die selbst nach längerer Ruhe nicht vollständig klar wird. Um eine derartige Flüssigkeit zu filtriren, muss man die mehr klare Flüssigkeit von unten ablassen, filtriren und erst zuletzt das Unlösliche auf's Filter bringen. Um dieses zu ermöglichen, gab ich die nach der Behandlung mit Essigsäure und Kohlensäure erhaltene trübe Flüssigkeit auf einen grösseren Spitztrichter, der unten durch eine Gummiröhre mit Quetschhahn geschlossen war. Es erfolgte nach und nach eine Klärung der Flüssigkeit, doch immerhin nur überaus unvollständig, so dass die Filtration anfangs langsam vor sich ging, später aber gänzlich aufhörte.

So ungenügend diese Abänderung des Versuchs für die Analyse des Rahms war, so zeigte sie sich doch für die meisten Analysen von Frauenmilch als durchaus hinreichend. Erfolgte aber auch bei diesen Analysen nach 48stündigem Stehen eine genügende Klärung der Flüssigkeit, so liess ich dieselbe mit dem Ausgeschiedenen zusammen in eine grössere Platinschale abfliessen und digerirte sie darin einige Zeit hindurch im Wasserbade. Hierbei coagulirte das Albumin, und als Folge davon klärte sich beim Abkühlen die Lösung hinreichend und liess sich gut filtriren. Der Niederschlag — Fett, Caseïn, Albumin — wurde auf einem tarirten Filter gesammelt, ausgewaschen und darauf mit Aether behandelt.

Die verschiedenen Aetherauszüge wurden in bekannter Weise der Destillation unterworfen, das Fett schliesslich bei 100° getrocknet und gewogen. Das auf dem Filter rückständige Caseïn und Albumin wurden erst an der Luft, später bei 100° getrocknet und gewogen. Darauf wurde dieses Filter mit dem Niederschlage wieder auf einen Trichter gegeben, mit Wasser angefeuchtet und dann mit verdünntem Ammoniak behandelt. Die Einwirkung des Ammoniaks macht sich bald bemerkbar; der hornartig eingetrocknete Niederschlag bläht sich auf, verhindert aber dabei durchaus das Abfliessen einer klaren Lösung.

Eine derartige Behandlung des Niederschlags mit verdünntem Ammoniak wiederholt man einige Male und wäscht schliesslich das Unlösliche auf dem Filter mit reinem Wasser aus. Auf dem Filter bleibt das Albumin zurück, während das Caseïn in Ammoniak gelöst im Filtrat enthalten ist. Das Filter mit dem Albumin trocknet man bei 100° und bestimmt das Gewicht derselben, das von dem früheren abgezogen, als Unterschied die Quantität des Caseïns ergiebt. Will man aber das Caseïn auch noch direct bestimmen, so dampft man die ammoniakalische Lösung desselben in einem tarirten Platintiegel zur Trockne und wägt den Rückstand, der aus reinem Caseïn besteht, das nach dem Aufweichen in Wasser eine deutliche saure Reaction besitzt. Dieses Verhalten des bei 100° getrockneten Caseïns und Albumins zu Ammoniak giebt ein sicheres Mittel an die Hand, um die Gegenwart desselben, gleichviel in welchem Gemenge, mit aller Sicherheit nachzuweisen.

Mit dieser Reaction kann man dann noch das verschiedenartige Verhalten beider Körper zur Aetzkalilösung verbinden. Das bei 100° getrocknete Caseïn, ebenso wie das Albumin lösen sich in verdünnter Kalilösung unter Entwickelung von Ammoniak auf; das Albumin nur bedeutend langsamer. Erwärmt oder kocht man einige Minuten eine solche Lösung und übersättigt sie nach dem Erkalten mit Essigsäure, so erfolgt in beiden Lösungen eine starke Fällung. In der Albuminlösung zeigt sich aber dabei augenblicklich eine Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, eine Erscheinung, die sich bei einer Auflösung von reinem Caseïn nie einstellen darf.

Hiermit schliesse ich diese Mittheilung und behalte mir vor, in kürzester Zeit noch ausführlicher über meine Milchstudien zu berichten.

Tiflis, 20. Januar 1883.

Stickstoffhaltige Derivate der Mekonsäure und ihre Umwandlung in Pyridin;

von

H. Ost.

Zweite Abhandlung.[1])

Die Pyromekonsäure, $C_5H_4O_3$, durch Abspaltung von zwei Molekülen Kohlensäure aus der Mekonsäure, $C_7H_4O_7$, gewonnen, liefert zwei isomere stickstoffhaltige Verbindungen von der Zusammensetzung $C_5H_5NO_3$, die Amidopyromekonsäure und die Pyromekazonsäure, welche in meiner ersten Abhandlung beschrieben worden sind. Amidopyromekonsäure, $C_5H_2(NH_2)O_2.OH$, erhält man als Hauptprodukt der Reduction von Nitropyromekonsäure mit Zinn und Salzsäure, die Pyromekazonsäure dagegen wurde gewonnen aus Nitrosopyromekonsäure, $C_5H_3(NO)O_3$. Diese Nitrosoverbindung nimmt in Berührung mit wässeriger schwefliger Säure zwei Wasserstoffatome auf, unter Bildung von Oxypyromekazonsäure, $C_5H_5NO_4$, welche letztere dann durch weitere Reduction, nach mehrtägigem Behandeln mit Zinn und Salzsäure, ein Atom Sauerstoff verliert und in Pyromekazonsäure, $C_5H_5NO_3$, übergeht:

$C_5H_4O_3$	Pyromekonsäure,
$C_5H_3NO_4$	Nitrosopyromekonsäure,
$C_5H_5NO_4$	Oxypyromekazonsäure,
$C_5H_5NO_3$	Pyromekazonsäure.

Nachdem weitere Versuche gezeigt hatten, dass Pyromekazonsäure auch aus Nitropyromekonsäure neben Amidopyromekonsäure stets gleichzeitig in geringer Menge entsteht

---

[1]) Erste Abhandlung: Ueber die Pyromekonsäure, dies. Journ. **19**, 177.

Die beträchtlichen Mengen Mekonsäure, welche zu dieser Arbeit erforderlich waren, verdanke ich wiederum der Freundlichkeit der Herren T. u. H. Smith u. Co. und G. Delitsch in Edinburgh.

(obgleich die Nitroverbindung ein durchaus einheitlicher Körper ist), war zu vermuthen, auch die Pyromekazonsäure könne eine Amidopyromekonsäure sein, wie die isomere. Diese Vermuthung hat sich nicht bestätigt, die Pyromekazonsäure hat wesentlich andere chemische Eigenschaften, sie ist, wie unten nachgewiesen werden wird, eine Dioxyverbindung, $C_5H_3NO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, das Substitutionsprodukt eines hypothetischen Körpers von der Zusammensetzung C_5H_5NO, welchen ich Pyridon nenne, worin der Stickstoff in eigenthümlicher, besonders fester Verbindung enthalten ist.

I. Derivate des Pyridons, C_5H_5NO.

Pyromekazonsäure, $C_5H_5NO_3 = C_5H_3NO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$.

Die Pyromekazonsäure wird am besten dargestellt aus Oxypyromekazonsäure durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure. Kocht man die Oxyverbindung mit wässeriger destillirter Jodwasserstoffsäure in mässigem Ueberschuss einige Stunden am Rückflusskühler, so ist die Reduction glatt vollzogen. Man entfernt das Jod durch Destillation im Dampfstrome, die Jodwasserstoffsäure durch Eindampfen und versetzt den Rückstand mit essigsaurem Ammon; es scheidet sich dann die Pyromekazonsäure, welche sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure verbindet, nahezu vollständig in braunen Krystallen ab; sie wird durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle leicht rein erhalten. Die Säure krystallisirt in sehr schön ausgebildeten rhombischen (nahezu quadratischen) Täfelchen mit charakteristischer Streifung parallel der längeren Achse, an den kürzeren Achsenenden häufig abgestumpft; sie ist schwierig ganz farblos zu erhalten, in der Regel ist sie in Folge ihrer leichten Oxydirbarkeit schwach röthlich gefärbt. Sie löst sich leicht in concentrirten Säuren, wie in Alkalien; während sie bei Gegenwart von Säuren sehr beständig ist, erleidet sie bei Gegenwart von Basen ausserordentlich rasch Oxydation durch den

Sauerstoff der Atmosphäre, was besonders bei dem Barytsalz beobachtet werden kann. Mit Chlorbarium und etwas Ammoniak versetzt, giebt sie einen anfangs ziemlich farblosen Niederschlag, der bei Luftzutritt rasch eine kornblumenblaue Färbung annimmt, eine Reaction, wodurch die geringsten Mengen Pyromekazonsäure nachgewiesen werden können. Ihre Blaufärbung durch Eisenoxydsalze und andere Reactionen sind schon früher beschrieben worden.[1])

Was die Ausbeute betrifft, so wurden aus 5 Kilo roher Mekonsäure etwa 250 Grm. Pyromekonsäure, und aus dieser 30 Grm. reine Pyromekazonsäure gewonnen.

Brompyromekazonsäure, $C_5H_2BrNO(OH)_2$. Pyromekazonsäure, fein gepulvert in abgekühltem Wasser suspendirt, absorbirt zugetropftes Brom sofort, sie geht in Lösung, und nach einiger Zeit scheidet sich Monobrompyromekazonsäure krystallinisch aus. Dieselbe ist fast in allen Lösungsmitteln unlöslich, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in conc. Salzsäure, woraus sie als salzsaures Salz in langen, derben Nadeln krystallisirt, welche beim Uebergiessen mit Wasser, oder bei 100° die Salzsäure verlieren. Die freie Säure giebt mit Eisenchlorid, Silberlösung und ammoniakalischer Chlorbariumlösung dieselben Reactionen wie Pyromekazonsäure.

Br gefunden 38,5 %, berechnet 38,8 %.
N „ 6,6 „ „ 6,8 „

Mehr als ein Mol. Brom erzeugt aus Pyromekazonsäure viel Oxalsäure.

Diacetylpyromekazonsäure, $C_5H_3NO(OC_2H_3O)_2$. Mit überschüssigem Essigsäureanhydrid längere Zeit auf 150° oder auf 200° erhitzt, giebt Pyromekazonsäure eine Diacetylverbindung. Der Röhreninhalt wird abgedampft und der abgepresste Rückstand aus Essigsäureanhydrid oder absol. Alkohol umkrystallisirt. Diacetylpyromekazonsäure krystallisirt in kleinen Prismen, über Schwefelsäure getrocknet schmilzt sie bei 153°—155°, sie giebt keine Eisenreaction;

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 207.

durch Eindampfen mit Wasser, rascher mit Salzsäure, wird sie in Pyromekazonsäure zurückverwandelt.

Analyse:

1) 0,325 Grm. Substanz gaben 0,6075 Grm. CO_2 u. 0,1325 Grm. H_2O.
2) 0,246 „ „ „ 0,4595 „ „ „ 0,102 „ „
3) 0,652 „ „ „ 41 Ccm. N bei 25° und 753 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_9H_9NO_5$.	Gefunden.		
		1.	2.	3.
C	= 51,18 %	50,98	50,94	—
H	= 4,27 „	4,53	4,61	—
N	= 6,63 „	—	—	6,95

Pyromekazon, $C_5H_3NO.O_2$. Die Pyromekazonsäure, welche bezüglich ihres Verhaltens gegen Eisenchlorid und ihrer leichten Oxydirbarkeit in alkalischer Lösung an die mehrwerthigen Phenole erinnert, gleicht in der That speciell dem Hydrochinon durch die weitere Eigenschaft, bei vorsichtig geleiteter Oxydation in eine chinonartige Verbindung, das Pyromekazon, überzugehen. (Die mit Pyromekazonsäure isomere Amidopyromekonsäure giebt kein derartiges Oxydationsprodukt.)

$$C_5H_3NO\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + O = C_5H_3NO.O_2 + H_2O.$$

Pyromekazonsäure Pyromekazon.

Zu sehr fein gepulverter, in absolutem Aether suspendirter Pyromekazonsäure wird unter Umschütteln und Abkühlen tropfenweise die gleiche Gewichtsmenge Salpetersäurehydrat eingetragen. Wenn sich nach mehrstündigem Stehen der suspendirte Körper schön ziegelroth gefärbt hat, ist die Oxydation, welche sich sehr glatt vollzieht, vollendet; man filtrirt ab, wäscht mit absolutem Aether aus und trocknet über Schwefelsäure. Der neue Körper, das Pyromekazon, dessen ziegelrothe Farbe beim Stehen über Schwefelsäure missfarbig und heller wird, ist in Aether unlöslich wie die Pyromekazonsäure, aber in Wasser, auch in kaltem, sehr leicht löslich, giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, mit Chlorbarium und Ammoniak bei Luftzutritt einen carminrothen Niederschlag.

Aus dem Verhalten gegen Eisenchlorid darf man den Schluss ziehen, dass Pyromekazon kein Hydroxyl mehr enthält, denn alle bis jetzt untersuchten stickstofffreien und stickstoffhaltigen Hydroxylderivate der Mekonsäure geben eine intensive Eisenreaction; es sind also die beiden Hydroxylwasserstoffatome der Pyromekazonsäure, welche, gerade wie vom Hydrochinon, bei der Oxydation abgegeben werden.

Pyromekazon krystallisirt gut nur aus Alkohol, und zwar aus Aethylalkohol in farblosen Nädelchen von der Zusammensetzung $C_5H_3NO_3 + C_2H_5.OH$, welche in warmem Alkohol sehr leicht, in kaltem schwerer löslich sind.

Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Doppelverbindung $C_5H_3NO_3 + C_2H_6O$:

0,2115 Grm. Subst. gaben 0,3785 Grm. CO_2 u. 0,105 Grm. H_2O.
0,3555 „ „ „ 26,3 Ccm. N bei 19,5° u. 751 Mm. Bar.

Berechnet für $C_7H_9NO_4$.		Gefunden.
C =	49,12 %	48,81 %
H =	5,26 „	5,52 „
N =	8,19 „	8,38 „

Aus absolutem Methylalkohol krystallisirt Pyromekazon ebenfalls in farblosen Nädelchen von der Zusammensetzung $C_5H_3NO_3 + CH_3.OH$.

Analyse:

0,4985 Grm. Substanz gaben 0,834 Grm. CO_2 und 0,204 H_2O.
0,631 „ „ „ 50,7 Ccm. N bei 20,5° u. 749 Mm. Bar.

Berechnet für $C_6H_7NO_4$.		Gefunden.
C =	45,86 %	45,63 %
H =	4,46 „	4,55 „
N =	8,92 „	9,03 „

Beide Doppelverbindungen verlieren beim längeren Stehen über Schwefelsäure allmählich an Gewicht; rasch beim Erhitzen, wobei der Alkohol fortgeht und braunrothes, partiell zersetztes Pyromekazon zurückbleibt. Sie geben dieselben Reactionen wie das freie Pyromekazon, der Alkohol spielt also nur die Rolle von Krystallalkohol. Durch Kochen mit Alkohol, rascher mit Wasser, wird das sehr unbeständige Pyromekazon unter Bildung brauner amorpher Produkte

rasch zerstört; beim Erhitzen für sich verpufft es schwach. Charakteristisch ist die Wirkung des Pyromekazons auf die Epidermis. Bringt man eine wässerige Lösung desselben auf die Epidermis, so färbt sich diese nach kurzer Zeit intensiv schmutzig violett, ähnlich wie mit Benzochinon, und die ursprünglich geruchlose Substanz verbreitet dabei einen starken, höchst unangenehmen, entfernt an Jod erinnernden Geruch.

Wie Benzochinon durch Reductionsmittel, schon durch wässrige schweflige Säure, leicht wieder in Hydrochinon zurückverwandelt werden kann, so auch Pyromekazon, und zwar noch leichter als Benzochinon. Versetzt man eine sehr verdünnte wässrige Lösung von Pyromekazon mit Eisenchlorid, so bleibt die Mischung farblos; fügt man aber einen Tropfen wässrige schweflige Säure hinzu, so tritt nach wenigen Augenblicken, beim Erwärmen sofort, die intensive blaue Eisenreaction der Pyromekazonsäure ein; ist die Lösung concentrirter, so scheiden sich alsbald reichliche Mengen der farblosen, in Wasser schwer löslichen Pyromekazonsäure aus.

Nitropyromekazon, $C_5H_2(NO_2)NO.O_2+H_2O$. Wenn Pyromekazonsäure, statt in Aether, in 10 Thln. Eisessig suspendirt und unter guter Abkühlung Salpetersäurehydrat, mit etwas Eisessig verdünnt, hinzugetropft wird, so tritt unter Entwickelung von Kohlensäure und anderen Gasen ebenfalls zunächst Bildung von rothem Pyromekazon ein; mit mehr Salpetersäure geht aber der Körper allmählich in Lösung, und nach längerem Stehen scheiden sich fast farblose, compacte Prismen von Nitropyromekazon ab von der Zusammensetzung $C_5H_2(NO_2)NO.O_2+H_2O$. Ueber Kalk getrocknet und analysirt gaben sie folgende Zahlen:

1) 0,2865 Grm. Subst. gaben 0,3335 Grm. CO_2 u. 0,067 Grm. H_2O.
2) 0,324 „ „ „ 0,375 „ „ „ 0,069 „ „
3) 0,4405 „ „ „ 55,7 Ccm. N bei 20° u. 750 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_5H_4N_2O_6$.	Gefunden.		
		1.	2.	3.
C	= 31,92 %	31,75	31,57	—
H	= 2,13 „	2,60	2,37	—
N	= 14,89 „	—	—	14,8

Durch Erhitzen auf 100° verliert die Verbindung reichlich Wasser, wird aber gleichzeitig zersetzt; sie zerlegt sich schon beim Stehen an der Luft, ebenso durch Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Reaction.

In Wasser ist Nitropyromekazon leicht löslich; erwärmt man die Lösung gelinde oder lässt einige Minuten in der Kälte stehen, so beginnt eine lebhafte Gasentwickelung und zugleich scheiden sich gelbe Krystallblättchen aus; die Reaction verläuft gemässigt und unter schwacher Wärmeentwickelung. Das Gas ist reine Kohlensäure und die gelben Krystalle bestehen aus

Nitropyromekazonsäure, $C_5H_2(NO_2)NO\{^{OH}_{OH}$. Das Nitropyromekazon ist durch das Wasser reducirt worden, es hat zwei Atome Wasserstoff aufgenommen, während der Sauerstoff des Wassers einen Theil der Verbindung zu Kohlensäure oxydirt hat. 2,4 Grm. Nitropyromekazon gaben etwa 120 Ccm. reines Kohlensäuregas und 0,33 Grm. Nitropyromekazonsäure. Glatt, ohne Gasentwickelung, verläuft die Reduction des Chinons mit wässeriger schwefliger Säure; 1,3 Grm. Nitropyromekazon, in Wasser gelöst, schieden, mit schwefliger Säure gelinde erwärmt, 1 Grm. reine Nitropyromekazonsäure ab.

Nitropyromekazonsäure krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie schwer löslich ist, in goldgelben Blättchen, welche sich bei 100° nicht verändern, auch gegen heisses Wasser ziemlich beständig sind. Mit Eisenchlorid giebt sie eine stark blutrothe Färbung.

Analysen:

1) 0,2860 Grm. Subst. gaben 0,364 Grm. CO_2 u. 0,066 Grm. H_2O.
2) 0,267 „ „ „ 0,3415 „ „ „ 0,0615 „ „
3) 0,317 „ „ „ 45,1 Ccm. N bei 20° und 750 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_5H_4N_2O_5$.	Gefunden.		
		1.	2.	3.
C	= 34,88 %	34,71	34,54	—
H	= 2,32 „	2,56	2,56	—
N	= 16,28 „	—	—	16,06

Nitropyromekazonsäure reagirt stark sauer und bildet krystallisirende Salze. Das Natronsalz, $C_5H_3N_2O_5Na$, durch Auflösen der Säure in 1 Aeq. Sodalösung erhalten, krystallisirt leicht in breiten, gelben, wasserfreien Nadeln, die sich beim Eindampfen mit Wasser langsam zersetzen.

Pyromekazonhydrat (?). Eine kalte wässerige Lösung von Pyromekazon setzt beim längeren Stehen, nach 1—2 Tagen, kleine glänzende Octaëder auf dem Boden und an den Wänden des Gefässes ab, welche in Wasser schwer löslich sind. Da denselben zugleich braune Zersetzungsprodukte beigemengt sind und Lösungsmittel die Krystalle nicht lösen oder sie zersetzen, so konnte ihre Zusammensetzung nicht ermittelt werden. Nach der Analyse zweier ziemlich reiner Präparate scheint der Körper nach der Formel $C_5H_5NO_4$ zusammengesetzt, also durch Aufnahme von 1 Mol. Wasser aus dem Pyromekazon hervorgegangen zu sein.

Gefunden: C = 40,15 und 40,42 (ber. 41,96 %); H = 3,97 und 4,17 (ber. 3,5); N = 9,5 (ber. 9,8 %).

Mit dem Pyromekazon hat diese Verbindung nichts mehr gemein, als die leichte Zersetzlichkeit.

Die Untersuchung der Pyromekazonsäure musste hier leider abgebrochen werden, weil sich ihrer Darstellung aus der kostbaren Pyromekonsäure unüberwindliche Schwierigkeiten in den Weg stellten. Es wurde nun versucht, aus der leichter zu beschaffenden Komensäure, welche um 1 Mol. Kohlensäure reicher ist, als Pyromekonsäure, analoge stickstoffhaltige Körper zu gewinnen.

Die Komensäure, $C_5H_2O_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$ in eine Nitrosoverbindung überzuführen, wie die Pyromekonsäure, hat nicht gelingen wollen; Herr Dr. Reibstein, welcher in Kolbe's Laboratorium die Komensäure einem eingehenden Studium unterworfen hat[1]), fand, dass sich der Komensäureäther nitriren, dass sich Nitrokomensäureäther zu Amidokomensäure

---

[1]) Dies. Journ. [2] **24**, 276.

reduciren lässt, erhielt aber auf diesem Wege keine der Pyromekazonsäure analoge Verbindung. Dagegen stellte sich heraus, dass ein anderes, schon lange bekanntes stickstoffhaltiges Derivat der Komensäure, die sogenannte Komenaminsäure, $C_5H_5NO_4$, zur Pyromekazonsäure in nächster Beziehung steht.

Nach der Beobachtung von How aus dem Jahre 1851[1]) geht Komensäure durch Kochen mit Ammoniak ziemlich glatt in Komenaminsäure über, eine Säure, welche nicht, wie ihr Entdecker glaubte, eine Aminsäure, sondern wie Reibstein gezeigt hat, eine einbasische Oxysäure ist, deren Stickstoff das Radical sehr fest gebunden enthält.

$$\underset{\text{Komensäure}}{C_5H_2O_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}} + NH_3 = \underset{\text{Komenaminsäure}}{C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}} + H_2O.$$

Auf dieselbe Weise entsteht eine

$$\text{Oxykomenaminsäure, } C_5H_2NO\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases},$$

durch Erhitzen von Oxykomensäure mit concentrirtem wässerigem Ammoniak auf 150°[2]):

$$\underset{\text{Oxykomensäure}}{C_5HO_2\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases}} + NH_3 = \underset{\text{Oxykomenaminsäure}}{C_5H_2NO\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases}} + H_2O.$$

Oxykomenaminsäure, eine einbasische Dioxysäure, ist nun nichts anderes als carboxylirte Pyromekazonsäure; bei ihrer Darstellung wird durch das Ammoniak stets partiell Kohlensäure abgespalten, namentlich wenn über 150° erhitzt wird; nach dem Auställen der Oxykomenaminsäure durch Salzsäure finden sich beträchtliche Mengen salzsaure Pyromekazonsäure in den Mutterlaugen, woraus durch Eindampfen und Mischen mit essigsaurem Ammon leicht reine Pyromekazonsäure gewonnen wird:

$$\underset{\text{Oxykomenaminsäure}}{C_5H_2NO\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases}} = \underset{\text{Pyromekazonsäure}}{C_5H_3NO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}} + CO_2.$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **80**, 65.

[2]) Reibstein, dies. Journ. [2] **24**, 290.

Immerhin ist die Darstellung der Pyromekazonsäure auch nach diesem Verfahren umständlich und wenig ergiebig, weil sich Oxykomensäure aus Bromkomensäure durch Kochen mit verdünnter Salzsäure[1]) wohl in kleinen Portionen, bis zu 25 Grm., leicht und reichlich, in grösseren aber nur unter bedeutenden Verlusten, wegen eintretender Verharzung herstellen lässt.

Beispiel. 500 Grm. Komensäure in Partieen von je 50 Grm. mit 1 Mol. Brom und Wasser geschüttelt, gaben 535 Grm. reine Bromkomensäure; davon wurden je 25 Grm. mit ca. 5 Ccm. conc. Salzsäure und dem mehrfachen Volum Wasser eine Stunde gekocht, dann auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft. Die Oxykomensäure reinigt man durch Umkrystallisiren ihres schwer löslichen Ammonsalzes und erhitzt letzteres mit conc. wässrigem Ammoniak einige Stunden auf 150°—160°. Es wurden gewonnen 40 Grm. Oxykomensäure, 40 Grm. Oxykomenaminsäure und 14 Grm. Pyromekazonsäure.

Theoretisch bemerkenswerth ist die Bildung von Oxykomenaminsäure direct aus Komenaminsäure durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in schwefelsaurer Lösung:

$$\underset{\text{Komenaminsäure}}{C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}} + O = \underset{\text{Oxykomenaminsäure}}{C_5H_2NO\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases}}.$$

Löst man Komenaminsäure in verdünnter Schwefelsäure und trägt langsam festes übermangansaures Kali ein, so krystallisirt nach längerem Stehen etwas Oxykomenaminsäure aus, während sich in den Mutterlaugen viel Oxalsäure befindet.

Oxykomenaminsäure gleicht in ihrem chemischen Verhalten durchaus der Pyromekazonsäure; sie giebt dieselbe blaue Färbung mit Eisenchlorid und besonders auch den blauen Niederschlag mit ammoniakalischer Chlorbariumlösung bei Luftzutritt, wie in der Abhandlung von Reibstein schon mitgetheilt worden ist; ferner mit Natronlauge eine blaugrün fluorescirende Flüssigkeit.

Bromoxykomenaminsäure, $C_5HBrNO\begin{cases}(OH)_2\\COOH\end{cases} + 2H_2O$. Oxykomenaminsäure, mit kaltem Wasser angerührt,

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 440.

absorbirt zugetropftes Brom sofort; wenn 1—2 Moleküle Brom zugesetzt sind, ist die Säure gelöst, und nach einiger Zeit krystallisirt Bromoxykomenaminsäure aus. Dieselbe Säure, aber in viel geringerer Menge, erhält man auf gleiche Weise aus Komenaminsäure mit 2 Mol. Brom.

Sie krystallisirt aus heissem Wasser in haarfeinen Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Analyse:

0,316 Grm. gaben 0,2916 Grm. CO_2 und 0,0835 Grm. H_2O.
0,460 „ „ 0,2995 „ AgBr.
0,342 „ verloren bei 120° 0,042 Grm. an Gewicht.

	Berechnet für $C_6H_4BrNO_3 + 2H_2O$.	Gefunden.
C	= 25,17 %	25,17 %
H	= 2,80 „	2,94 „
Br	= 27,97 „	27,7 „
$2H_2O$	= 12,6 „	12,3 „

Bromoxykomenaminsäure giebt noch in sehr verdünnter wässeriger Lösung mit salpetersaurem Silber, auch ohne Ammoniak, sofort einen Niederschlag von metallischem Silber, mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, die mit mehr Eisenoxydlösung in grün und gelbroth übergeht; mit ammoniakalischem Chlorbarium einen anfangs farblosen, dann bei Luftzutritt rasch sich blaugrün färbenden Niederschlag. Ohne Ammoniak entsteht mit Chlorbarium ein farbloser Niederschlag des neutralen Barytsalzes, welches aus viel heissem Wasser in Wärzchen krystallisirt und luftbeständig ist.

Mehrfache Versuche, das Brom dieser Säure durch Hydroxyl zu ersetzen, um vielleicht zu einer carboxylirten Oxypyromekazonsäure (S. 257) zu gelangen, sind bisher erfolglos gewesen.

Die Analogie zwischen Oxykomenaminsäure und Pyromekazonsäure zeigt sich am deutlichsten durch ihre leichte Umwandlung in eine dem Pyromekazon entsprechende

Azoncarbonsäure, $C_5H_2NO\begin{cases}O_2\\COOH\end{cases} + 2H_2O$. Man stellt diese Verbindung dar durch Zutropfenlassen von 1 Thl. Salpetersäurehydrat zu 1 Thl. fein gepulverter, in absolutem

Aether suspendirter Oxykomenaminsäure. Man lässt über Nacht in kaltem Wasser stehen, filtrirt von der röthlich gefärbten Substanz ab, wäscht mit Aether aus und krystallisirt vorsichtig aus lauwarmem Wasser oder aus Eisessig um; aus beiden Lösungsmitteln scheidet sich die Azoncarbonsäure in orangerothen Täfelchen mit 2 Mol. Wasser ab.

Analyse:

1) 0,3475 Grm. (aus Wasser umkryst.) lufttrocken, gaben 0,449 Grm. CO_2 und 0,1125 Grm. H_2O.

0,360 Grm. gaben 21,2 Ccm. N bei 9° und 741 Mm. Bar.

2) 0,256 Grm. (aus Eisessig kryst.) gaben 0,327 Grm. CO_2 und 0,0823 Grm. H_2O.

0,2335 Grm. gaben 14 Ccm. N bei 9° und 732 Mm. Bar.

	Berechnet für $C_6H_3NO_5 + 2H_2O$.	Gefunden. 1.	2.
C	= 35,12 %	35,24	34,84
H	= 3,41 „	3,60	3,57
N	= 6,81 „	6,90	6,94

Auf 100° erhitzt, verlieren die Krystalle rasch an Gewicht (ca. 18 %, berechnet für $2H_2O = 17{,}6$ %), nehmen dann langsam weiter ab unter Zersetzung.

Die Azoncarbonsäure löst sich leicht in Wasser und warmem Alkohol, etwas schwerer in Eisessig, nicht in Aether; sie färbt die Epidermis ähnlich wie Pyromekazon und ist etwas beständiger als dieses. Die wässerige Lösung giebt keine Reaction mit Eisenchlorid; setzt man aber schweflige Säure zu, so tritt sofort die blaue Eisenfärbung der Oxykomenaminsäure ein; aus nicht zu verdünnten Lösungen scheidet sich diese nach Zusatz von schwefliger Säure in wenigen Augenblicken in reichlicher Menge krystallinisch aus. Die Reduction findet partiell schon durch blosses Wasser statt, wie beim Nitropyromekazon (S. 263), wobei jedoch der grösste Theil der Substanz verharzt wird.

Komenaminsäure, $C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$.

Aus der Umwandlung der Oxykomenaminsäure in Pyromekazonsäure geht hervor, dass auch die Komenaminsäure

derselben Körperklasse angehört, und da sich letztere Säure verhältnissmässig leicht gewinnen lässt, so war diese für weitere Versuche die geeignetste Verbindung. Aus 1 Pfd. Komensäure gewinnt man durch 1—2tägiges Kochen mit wässerigem Ammoniak in offenen Schalen etwa 200 Grm. Komenaminsäure, welche aus dem niederfallenden Ammonsalz durch Zersetzen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit eisenfreier Thierkohle mit der grössten Leichtigkeit rein und farblos erhalten wird.

Die Komenaminsäure ist eine sehr beständige Verbindung; während Pyromekazonsäure und auch die Oxykomenaminsäure durch Basen so leicht Zersetzung erleiden, wird Komenaminsäure durch Kochen mit Alkalien nicht im mindesten angegriffen und keine Spur Ammoniak entweicht; schmelzendes Kali dagegen zersetzt bei hoher Temperatur die Komenaminsäure und wandelt fast ihren ganzen Stickstoff in Cyan um. Ihre Salze, auch die basischen, sind beständig; mit ammoniakalischem Chlorbarium giebt sie keine blaue, sondern eine weisse Fällung des basischen Barytsalzes, welches sich erst nach langem Stehen schwach grünlich färbt. Dieses basische Barytsalz, $C_5H_3NO\left\{\begin{matrix}O\\COO\end{matrix}\right\}Ba$, bildet sich in kleiner Menge schon beim Digeriren von Komenaminsäure mit kohlensaurem Baryt; das Hydroxyl der Komenaminsäure besitzt also noch stärker saure Eigenschaften als das Hydroxyl der aromatischen Oxysäuren.

Mit conc. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure kann Komenaminsäure auf über 200° erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden, erst bei 250° fängt sie an Kohlensäure abzuspalten (s. u.). Durch Salpetersäure wird sie beim Erwärmen unter lebhafter Gasentwicklung und Bildung von Blausäure und Oxalsäure zersetzt. Uebermangansaures Kali oxydirt sie in schwefelsaurer Lösung zu Oxykomenaminsäure (S. 266) resp. Oxalsäure; Oxalsäure entsteht auch vorwiegend bei der Einwirkung von Bromwasser, während daneben geringe Mengen von Bromoxykomenaminsäure gebildet werden (S. 267).

Durch Erhitzen von Komenaminsäureäther mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 220° entsteht eine flüssige Acetylverbindung, welche sehr unbeständig ist; daneben in geringer Menge ein fester, aus Alkohol in kleinen Prismen krystallisirender Körper von der Zusammensetzung $C_8H_7NO_3$, hervorgegangen aus Komenaminsäureäther durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser:

$$C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOC_2H_5\end{cases} = C_8H_7NO_3 + H_2O.$$

Der Körper schmilzt bei 261°, ist in Wasser fast unlöslich, scheint sehr beständig zu sein und zur Komenaminsäure nicht mehr in naher Beziehung zu stehen. Ob die Bildung dieses Anhydrids analog ist der Wasserabspaltung so vieler aromatischer Orthoverbindungen, bleibt vorläufig dahingestellt.

Analyse:

0,2675 Grm. Subst. gaben 0,5683 Grm. CO_2 und 0,106 Grm. H_2O.
0,2525 „ „ „ 18,4 Ccm. N bei 10° u. 761 Mm. Bar.

Berechn. für $C_8H_7NO_3$.		Gefunden.
C =	58,18 %	57,94 %
H =	4,24 „	4,40 „
N =	8,48 „	8,74 „

Pyrokomenaminsäure, $C_5H_4NO.OH + H_2O$.

Komenaminsäure erleidet durch rauchende wässerige oder Eisessig-Jodwasserstoffsäure über 250° Veränderung, welche darin besteht, dass 1 Mol. Kohlensäure abgespalten und Pyrokomenaminsäure gebildet wird. Diese Verbindung, deren Darstellung durch Reduction der Pyromekazonsäure nicht hatte gelingen wollen, enthält ein Atom Sauerstoff weniger als letztere, und steht zu ihr in der nämlichen Beziehung wie Phenol zum Hydrochinon.

Man erhitzt Komenaminsäure mit stärkster wässeriger Jodwasserstoffsäure drei Tage lang auf 270°, destillirt den Röhreninhalt mit Wasserdampf, um das durch die hohe Temperatur abgeschiedene Jod zu entfernen, und verdampft zur Trockne; auf Zusatz von Wasser zum Rückstand scheidet

sich erst noch unveränderte Komenaminsäure ab, aus den mit essigsaurem Ammon versetzten Mutterlaugen dann die viel leichter lösliche Pyrokomenaminsäure, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Der Process verläuft glatt, Abspaltung von Stickstoff oder Reduction, oder Bildung kohliger Zersetzungsprodukte findet dabei nicht statt. Rauchende Brom- oder Chlorwasserstoffsäure wirken wie Jodwasserstoff, aber langsamer.

Pyrokomenaminsäure krystallisirt aus Wasser in starken, farblosen Nadeln mit 1 Mol. Wasser, welches über Schwefelsäure fortgeht.

Analyse:

1) 0,236 Grm. Subst. gaben 0,470 Grm. CO_2 u. 0,103 Grm. H_2O.
2) 0,2435 „ „ „ 0,4815 „ „ „ 0,1042 „ „
3) 0,297 „ „ „ 31,3 Ccm. N bei 8° u. 760 Mm. Bar.
4) 1,0013 „ verloren bei 100° 0,142 Grm. an Gewicht.

	Berechnet für $C_5H_5NO_2$.	Gefunden.		
		1.	2.	3.
C =	54,05 %	54,35	53,93	—
H =	4,50 „	4,85	4,75	—
N =	12,61 „	—	—	12,72
H_2O =	13,95 „		14,18 % H_2O.	

Die Pyrokomenaminsäure löst sich ziemlich leicht in Wasser und heissem Alkohol, nicht in Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, zersetzt sich über 250°, ohne zu schmelzen, giebt mit Eisenchlorid dieselbe intensive violette Färbung wie Komenaminsäure; sie reagirt schwach sauer, löst sich leicht in Alkalien, scheint sich damit aber nicht zu krystallisirenden Salzen zu verbinden. Leicht vereinigt sie sich mit Säuren. Bromwasserstoff-Pyrokomenaminsäure, $C_5H_5NO_2.HBr$, krystallisirt in Prismen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und sich daraus unverändert umkrystallisiren lassen (Br gef. 41,51, ber. 41,67).

Ein Versuch, aus der mit 1 Mol. Natronlauge zur Trockne eingedampften Pyrokomenaminsäure mittelst eingeleiteter Kohlensäure Komenaminsäure zu regeneriren, analog der

Synthese von Salicylsäure aus Phenolnatron, ergab, dass sich hier die Kohlensäure nicht addirt.

Von den im Vorstehenden beschriebenen stickstoffhaltigen Abkömmlingen der Pyromekonsäure und Komensäure:

$C_5H_3NO\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$	$C_5H_2NO\begin{cases}OH\\OH\\COOH\end{cases}$
Pyromekazonsäure[1])	Oxykomenaminsäure
$C_5H_3NO.O_2$	$C_5H_2NO\begin{cases}O_2\\COOH\end{cases}$
Pyromekazon	Azoncarbonsäure
$C_5H_4NO.OH$	$C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$
Pyrokomenaminsäure	Komenaminsäure[1])

sind besonders bemerkenswerth das chinonartige Pyromekazon und die entsprechende Azoncarbonsäure. Noch ein anderes „Chinon" findet sich unter den stickstoffhaltigen Derivaten der Mekonsäure, nämlich die Nitrosopyromekonsäure, $C_5H_3(NO)O_3$. Dieser Körper, welcher beim Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung von Pyromekonsäure als Doppelverbindung mit Pyromekonsäure, $C_5H_3NO_4 + C_5H_4O_3$, in gelben Kryställchen ausfällt, nimmt, wie früher mitgetheilt[2]), mit wässeriger schwefliger

---

[1]) Diese bisher gebrauchten empirischen Namen, welche die Entstehung und die Geschichte der Verbindungen enthalten, sollen einstweilen, bis zur vollständigen Klarlegung ihrer chemischen Constitution, beibehalten werden.

[2]) Dies. Journ. **19**, 198. Diese gelbe Doppelverbindung, $C_5H_3NO_4 + C_5H_4O_3 = C_{10}H_7NO_7$, Nitrosodipyromekonsäure genannt, setzt sich nach mehrmonatlichem Aufbewahren in verschlossenen Gefässen partiell in eine isomere Verbindung um, welche aus heissem Wasser in farblosen haarfeinen Nädelchen krystallisirt und darin schwer löslich ist. Sie enthält 2 Mol. Wasser, die bei 100° fortgehen, giebt mit Eisenchlorid eine intensiv dunkle schmutzige Färbung und scheidet aus Silberlösung sofort metallisches Silber ab. Aus diesem Körper lässt sich keine Pyromekonsäure mehr abspalten, er ist überhaupt ziemlich beständig und gehört vielleicht einer polymeren Pyromekonsäure an.

Säure zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in Oxypyromekazonsäure, $C_5H_5NO_4$, deren chemischer Charakter ganz mit dem der Pyromekazonsäure übereinstimmt. Auch bei dieser Nitrosopyromekonsäure ist die Neigung, Wasserstoff zu binden, so gross, dass sie Wasser zu zersetzen vermag, eine Eigenschaft, welche dem Benzochinon nur in geringem Grade zukommt. Warum die Pyromekonsäure selbst den Charakter eines Chinons nicht besitzt, ferner ob die Nitrosopyromekonsäure wirklich eine Nitrosoverbindung ist, und wie daraus Pyromekazonsäure mit so fest gebundenem Stickstoff hervorgeht — das sind Fragen, welche durch weitere Versuche beantwortet werden müssen. Jedenfalls ist der Stickstoff von Einfluss auf die Chinonbildung, denn die stickstofffreie Oxykomensäure wird nicht durch Salpetersäure zu einem Chinon oxydirt, obgleich sie dieselben beiden Hydroxyle enthält, wie die Oxykomenaminsäure.

Die beschriebenen stickstoffhaltigen Verbindungen können betrachtet werden als Substitutionsprodukte eines hypothetischen Körpers von der Zusammensetzung C_5H_5NO, für welchen ich den Namen Pyridon vorschlage. Diese Pyridonderivate gleichen in ihrem chemischen Charakter den Benzolderivaten, die Pyromekazonsäure verhält sich wie Hydrochinon und ist ohne Zweifel eine den aromatischen Paraverbindungen analog constituirte Substanz; in beiden Fällen wird die Bildung von Chinonen ein und denselben, uns noch unbekannten Grund haben. Komenaminsäure ist

---

Analyse:

0,2483 Grm. Subst. gaben 0,3765 Grm. CO_2 und 0,0885 Grm. aq.
0,4415 „ „ „ 18 Ccm. N bei 14° und 750 Mm. Bar.
0,480 „ „ verloren 0,059 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_7NO_7 + 2H_2O$.	Gefunden.
C =	41,52 %	41,35 %
H =	3,81 „	3,96 „
N =	4,84 „	4,73 „
$2H_2O$ =	12,46 „	12,3 „

Hierdurch werden meine früheren Angaben über diese Verbindung (dies. Journ. [2] 19, 206) ergänzt und berichtigt.

eine Oxysäure wie Salicylsäure, und ihr Hydroxyl besitzt die Eigenschaften des Phenolhydroxyls, vielleicht noch etwas stärker elektronegative als dieses.

Es galt nun zunächst, den Abkömmlingen des Pyridons weiter Sauerstoff zu entziehen und eventuell zu einem Körper von der Zusammensetzung C_5H_5N, zum Pyridin, zu gelangen, welches sich von der Pyrokomenaminsäure nur durch den Mindergehalt von zwei Atomen Sauerstoff unterscheidet. Alle Versuche, aus der Pyromekazonsäure, $C_5H_5NO_3$, mit Zinkstaub, oder aus Komenaminsäure mit Zinkstaub und Aetzkalk, ein flüssiges oder pyridinartig riechendes Destillat zu bekommen, sind erfolglos gewesen, beide Körper entwickeln nur Gase und verkohlen. Dagegen hat ein anderer Weg, Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Komenaminsäure, zu dem gewünschten Ziele geführt und den Beweis geliefert, dass in der That die Pyridonderivate und somit auch die Mekonsäure in naher Beziehung zum Pyridin stehen. Zugleich wurde eine Anzahl neuer Pyridinderivate gewonnen, deren Untersuchung zwar nicht direct im Plan dieser Arbeit lag, aber bei unseren noch sehr lückenhaften Kenntnissen des Pyridins und seiner Abkömmlinge einiges Interesse bot.

II. Derivate des Pyridins.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Komenaminsäure.

Komenaminsäure vermag drei Moleküle Phosphorpentachlorid zu zersetzen, wenn man beide Substanzen mit einem Zusatz von Phosphoroxychlorid am Rückflusskühler kocht. Das Produkt lässt sich nicht destilliren; trägt man nach Entfernung des Phosphoroxychlorids den rückständigen zähen Syrup in Eiswasser ein, so scheidet sich ein amorpher Körper in reichlicher Menge ab, welcher viel Chlor und Phosphorsäure enthält, und vermuthlich das Chlorid $C_5H_3Cl_3N.COCl$ in Verbindung mit Phosphorsäure ist:

$$C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 3PCl_5 = C_5H_3NCl_3.COCl + 3POCl_3 + 2HCl.$$

Durch Erwärmen mit Wasser wird das Chlorid in Komenaminsäure zurückverwandelt. Zinn und Salzsäure reduciren und lösen es leicht, und aus der zinnfreien Lösung krystallisiren beim Eindampfen kleine Warzen von der Zusammensetzung: $C_6H_7NO_2 + PO_4H_3$; neutralisirt man die Lösung mit Ammoniak, so fällt die Verbindung $C_6H_7NO_2$ als krystallinischer Niederschlag aus. Sie ist vermuthlich der Aldehyd einer Dihydro-Oxypyridincarbonsäure, $C_6H_7NO_2 = C_5H_5N\begin{cases}OH\\COH\end{cases}$, krystallisirt aus heissem Wasser in sehr schön ausgebildeten, durchsichtigen, kurzen, wasserfreien Prismen, oder in längeren Säulen mit 1 Mol. Wasser, welche an der Luft verwittern.

Analyse:

0,3505 Grm. gaben 0,727 Grm. CO_2 und 0,1795 Grm. H_2O.

Berechnet für $C_6H_7NO_2$.		Gefunden.
C =	57,60 %	56,57 %
H =	5,6 „	5,69 „

Der Aldehyd ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, giebt die Eisenreaction der Komenaminsäure, reducirt äusserst leicht ammoniakalische Silberlösung, viel leichter als Komenaminsäure, besitzt schwach saure Eigenschaften, lässt sich aber mittelst Alkohol und Salzsäure nicht ätherificiren. Durch Oxydationsmittel eine Säure daraus zu gewinnen, ist nicht gelungen.

Hexachlorpicolin und Pentachlorpicolin, C_6HCl_6N und $C_6H_2Cl_5N$.

Die vollständige Substitution des Sauerstoffs der Komenaminsäure durch Chlor findet durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 250° statt; dabei werden 4—5 Moleküle des letzteren consumirt, und es resultirt ein Gemisch von Pentachlor- und Hexachlorpicolin:

1) $C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 4PCl_5 = C_5H_2Cl_2N.CCl_3 + 4POCl_3 + 3HCl.$

Pentachlorpicolin

2) $C_5H_3NO\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 5PCl_5 = C_5HCl_3N.CCl_3 + 4POCl_3 + PCl_3 + 4HCl.$

Hexachlorpicolin

Es findet also nicht nur Substitution des Sauerstoffs und Hydroxyls durch Chlor statt, sondern es wird gleichzeitig 1 Mol. Salzsäure abgespalten und Wasserstoff durch Chlor ersetzt, ein Process, welcher die grösste Aehnlichkeit hat mit der Gewinnung von Dichlorchinolin aus Hydrocarbostyril nach Baeyer.[1])

Man verfährt wie folgt: 100 Grm. entwässerte Komenaminsäure werden in einer geräumigen Retorte mit 670 Grm. PCl_5 (5 Mol.) und 400—500 Grm. $POCl_3$ am Rückflusskühler gemischt, wobei eine sehr lebhafte Reaction eintritt. Man kocht einige Stunden, bis die Gasentwickelung ganz aufgehört hat; der Retorteninhalt verflüssigt sich anfangs, gesteht dann zu einer dicken schlammigen Masse und wird schliesslich wieder flüssig. Diese Flüssigkeit enthält noch 2 Mol. unverändertes Phosphorpentachlorid gelöst, sie wird noch warm in Glasröhren gefüllt und vier Stunden auf etwa 250° erhitzt. Der Fünffach-Chlorphosphor ist nun nahezu vollständig consumirt. Man entfernt das Phosphoroxychlorid und kleine Mengen Dreifach-Chlorphosphor durch Destillation und trägt den dickflüssigen Rückstand in Wasser ein. Es scheidet sich ein schweres Oel ab, welches gegen Wasser beständig und darin unlöslich ist. Dasselbe wird mit heissem Wasser digerirt, um kleine Mengen beigemischter Säurechloride zu entfernen, und mit Wasserdampf destillirt; dabei geht das Oel langsam über und erstarrt in der Kälte zu einer farblosen Krystallmasse; wenig Harz bleibt zurück.

Wie unten gezeigt werden wird, besteht das Destillat nur aus Penta- und Hexachlorpicolin; 100 Grm. Komenaminsäure gaben bis zu 130 Grm. des Gemisches, doch geht natürlich ein nicht unbeträchtlicher Theil durch Springen der Röhren verloren.

Die Produkte, welche dem Oel vor der Destillation durch heisses Wasser entzogen werden, enthalten, wie Herr stud. Bellmann gefunden hat, ausser etwas unveränderter Komenaminsäure eine Monochlor-Oxypyridincarbon-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 12, 456, 1320.

säure, $C_5H_2ClN\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$, und eine andere Säure von der merkwürdigen Zusammensetzung: $C_8H_8ClNO_4$; Herr Bellmann hofft bald über diese Verbindungen berichten zu können.

Hexachlor-α-Picolin, $C_6HCl_6N = C_5HCl_3N.CCl_3$.

Aus dem Gemisch der destillirten Chloride, worin bald Penta-, bald Hexachlorpicolin vorherrscht, gewinnt man das letztere ziemlich rein durch partielles Erstarrenlassen und Umkrystallisiren aus Alkohol. Fast nur Hexachlorpicolin entsteht aus Komenaminsäure, wenn man dieselbe mit noch mehr Phosphorpentachlorid, mit 6—7 Mol., auf 280°—290° erhitzt. Das mit Wasserdampf zuletzt übergehende Produkt ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol chemisch reines Hexachlorpicolin. Dasselbe ist in Wasser, in Säuren und Alkalien unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, woraus es in grossen, farblosen, schiefwinkeligen Prismen, beim raschen Krystallisiren in Blättern, von 60° Schmelzp. krystallisirt. Es besitzt einen schwachen, nicht pyridinartigen Geruch. Durch siedendes Wasser, sowie durch Kochen mit Basen wird es nicht angegriffen.

Analyse:

1) 0,483 Grm. Subst. gaben 1,3835 Grm. AgCl.
2) 0,529 „ „ „ 0,4633 „ CO_2 u. 0,026 Grm. H_2O.
3) 0,3315 „ „ „ 0,290 „ „ „ 0,018 „ „

	Berechnet für C_6HCl_6N.	Gefunden. 1 u. 2.	3.
C =	24,00 %	23,88	23,86
H =	0,33 „	0,55	0,60
Cl =	71,00 „	70,86	—

Das letzte Wasserstoffatom des Hexachlorpicolins lässt sich bei Temperaturen unter 300° mittelst Chlorphosphor nicht durch Chlor ersetzen.

Das zu weiteren Versuchen in grösseren Mengen bei 250° dargestellte Gemisch von Hexa- und Pentachlorpicolin ist dem reinen Hexachlorpicolin sehr ähnlich, es ist etwas leichter flüchtig als dieses und schmilzt niedriger; eine Probe

schmolz bei 30° und enthielt nach der Analyse 25,43 % C und 0,64 % H (berechnet für Pentachlorpicolin 27,1 % C und 0,75 % H). Das Pentachlorpicolin wird durch anhaltendes Kochen mit Wasser langsam angegriffen, dabei entsteht eine Dichlorpyridincarbonsäure, $C_5H_2Cl_2.COOH$, von 180° Schmelzp. (s. u.), welche bei der Destillation mit Wasserdämpfen mit dem Oel übergeht.

Monochlor-α-Picolin, C_6H_6ClN.

In Berührung mit Natriumamalgam entwickelt das Gemenge von Penta- und Hexachlorpicolin den intensiven Geruch der Pyridinbasen; doch geht die Einwirkung sehr langsam von statten und ein grosser Theil der Chloride verharzt. Glatt vollzieht sich die Substitution des Chlors durch Wasserstoff mittelst rauchender wässeriger oder Eisessig-Jodwasserstoffsäure, welche Baeyer mit Erfolg zur Reduction des Dichlorchinolins[1]) angewendet hat. Es gelingt mit diesem Reagens die Reduction meiner gechlorten Picoline bis zum Monochlorpicolin.

Je 3—5 Grm. der Chloride wurden in Glasröhren mit etwa dem Doppelten der berechneten Menge Jodwasserstoffsäure in Eisessig einige Stunden auf 200°—220° erhitzt, dann das Jod mit Wasserdämpfen abdestillirt, die mit schwefliger Säure ganz entfärbte Lösung mit Natronlauge übersättigt und wiederum im Dampfstrome destillirt. Es geht ein farbloses Oel vom Geruch des Pyridins über, dasselbe ist reines Monochlorpicolin. Das Destillat wird mit Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft und mit conc. Kalilauge übersättigt, das abgeschiedene Oel wird abgehoben, mit Kalihydrat getrocknet und rectificirt.

Monochlorpicolin siedet bei 164°—165° (uncorr.), es ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, hat das spec. Gewicht 1,146 bei 20° und krystallisirt in der Kälte in grossen, farblosen Prismen von 21° Schmelzp. Es riecht intensiv und sehr ähnlich dem Pyridin, löst sich schwer in Wasser, nicht in conc. Kalilauge, leicht in Alkohol und Aether.

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 12, 1321.

Analyse:

0,2977 Grm., mit Kupferoxyd, Kupfer- und Silberspirale verbrannt, gaben 0,6185 Grm. CO_2 und 0,133 Grm. H_2O.

0,351 Grm. gaben 33,1 Ccm. N bei 18° und 745 Mm. Bar.

Berechnet für C_6H_6ClN.		Gefunden.
C =	56,46 %	56,66 %
H =	4,71 „	4,96 „
N =	10,98 „	10,70 „

Monochlorpicolin besitzt basische Eigenschaften, reagirt stark alkalisch und löst sich leicht in Säuren. Das salzsaure Salz, $C_6H_6ClN.HCl$, krystallisirt in schiefwinkeligen, wasserfreien Prismen, welche luftbeständig sind, aber beim Erwärmen mit Wasser selbst bei Gegenwart von nicht zu viel freier Salzsäure Chlorpicolin abgeben; trocken auf 100° erhitzt, verflüchtigen sie sich rasch ohne Rückstand.

Analyse:

0,4072 Grm. gaben 0,707 Grm. AgCl.

Berechn. für $C_6H_6ClN.HCl$.		Gefunden.
Cl =	43,29 %	42,95 %

Das Platindoppelsalz, $(C_5H_6ClN.HCl)_2PtCl_4$, ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem und krystallisirt in Nadeln und Prismen ohne Wasser.

0,516 Grm. gaben 0,150 Grm. Pt.
0,440 „ „ 0,129 „ „

Berechnet.		Gefunden.	
Pt =	29,26 %	29,07	29,03

Chlorjodpicolin, C_6H_5ClJN. Durch Digeriren mit Jod und Natronlauge geht Monochlorpicolin in Chlorjodpicolin über, eine feste, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Base. Sie ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, woraus sie in farblosen, anscheinend rhombischen Prismen von 111° Schmelzpunkt krystallisirt. C gef. 28,18 %, H = 2,06 (ber. C = 28,40, H = 1,97). Sie bildet ein in Wasser schwer lösliches salzsaures Salz und ein in Blättchen krystallisirendes Platindoppelsalz.

Monochlorpicolin wird bei 250° von stärkster Jodwasser-

stoffsäure nicht verändert[1]), erst durch anhaltendes Erhitzen auf 270° und darüber wird Chlor herausgenommen, und eine chlorfreie, aber wasserstoffreichere Base entsteht, welche in Wasser löslich ist, stark pyridinartig riecht, deren Platinsalz in Wasser leicht löslich ist und in compacten Prismen krystallisirt. Nach der Analyse scheint diese Base die Zusammensetzung $C_6H_{13}N$ (Methylpiperidin?) zu besitzen, doch konnte sie wegen der zu geringen Menge nicht rein erhalten werden. Der grösste Theil der Substanz wird bei der hohen Temperatur zersetzt unter Abspaltung von Ammoniak.[3])

Nachdem sich gezeigt hatte, dass durch directe Reduction der gechlorten Picoline ein bekanntes Pyridinderivat darzustellen, aller Wahrscheinlichkeit nach nicht gelingen werde, wurde ein anderer Weg eingeschlagen. Die S. 278 erwähnte Dichlorpyridincarbonsäure, $C_5H_2Cl_2N.COOH$, welche sich in kleiner Menge beim Kochen von Pentachlorpicolin, $C_5H_2Cl_2N.CCl_3$, mit Wasser bildet, musste voraussichtlich, der Reduction unterworfen, eine chlorfreie Pyridincarbonsäure, $C_5H_4N.COOH$, liefern, und Säuren von dieser Zusammensetzung sind drei isomere bekannt, die Picolinsäure, Nicotinsäure und γ-Pyridincarbonsäure. Die Picolinsäure, welche von Weidel[2]) durch Oxydation des im Knochenöl enthaltenen α-Picolins zuerst dargestellt ist, schmilzt bei 136°, die zuerst aus Nicotin gewonnene Nicotinsäure schmilzt bei 228° und die γ-Pyridincarbonsäure über 300°. Der Schmelzpunkt meiner Dichlorpyridincarbonsäure (180°) deutete auf ihre Zugehörigkeit zur Picolinsäure, und diese Zusammengehörigkeit ist durch die Umwandlung meiner gechlorten Säure in Picolinsäure erwiesen worden. Danach sind alle unten beschriebenen Pyridincarbonsäuren substituirte Picolinsäuren, und meine gechlorten Picoline Derivate des α-Picolins.

---

[1]) Eine ähnliche Erfahrung machten Ciamician und Dennstedt mit ihrem aus Pyrrol dargestellten Monochlorpyridin; es gelang ihnen nicht, dasselbe zu Pyridin zu reduciren. Ber. Berl. chem. Ges. 14, 1158.

[2]) Weidel, Ber. Berl. chem. Ges. 12, 1989 u. f.

[3]) Vgl. A. W. Hofmann, Ber. Berl. chem. Ges. 16, 590.

Die Ueberführung der gechlorten Picoline in gechlorte Picolinsäuren vollzieht sich leicht und glatt durch Kochen mit 80procentiger Schwefelsäure; aus Pentachlorpicolin entstehen reichliche Mengen jener bei 180° schmelzenden Dichlorpicolinsäure:

$$C_5H_2Cl_2N.CCl_3 + 2H_2O = C_5H_2Cl_2N.COOH + 3HCl.$$

Aus Hexachlorpicolin erhielt ich aber nicht Trichlorpicolinsäure, $C_5HCl_3.COOH$, sondern eine Dichloroxypicolinsäure, $C_5HCl_2N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$, indem nicht blos das Chlor des Trichlormethyls, sondern auch ein Chloratom des Pyridinradicals durch Hydroxyl ersetzt wird:

$$C_5HCl_2N.CCl_3 + 3H_2O = C_5HCl_2N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 4HCl.$$

Ebenso wird gewöhnlich ein Theil der Dichlorpicolinsäure in Monochloroxypicolinsäure, $C_5H_2ClN\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$, umgewandelt. Diese drei Säuren entstehen gleichzeitig bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Gemenge von Penta- und Hexachlorpicolin, und zwar unter den von mir eingehaltenen Bedingungen nur diese drei, woraus hervorgeht, dass das Gemenge der Chloride nur aus Penta- und Hexachlorpicolin besteht, und dass beide Trichlormethyl (CCl_3) enthalten.

Darstellung der gechlorten Säuren. Je 10 Grm. Hexa- und Pentachlorpicolin werden mit 20 Ccm. Schwefelsäure von 80 % am Rückflusskühler etwa eine Stunde gekocht, bis das Oel eben gelöst ist; dabei entweicht viel Salzsäure und die Lösung enthält vorwiegend Dichlorpicolinsäure und Dichloroxypicolinsäure; kocht man länger, so bildet sich auf Kosten der ersteren mehr und mehr Monochloroxypicolinsäure. Die schwefelsauren Lösungen werden in Wasser eingetragen; die gechlorten Säuren, welche sich mit verdünnten Mineralsäuren nicht verbinden, scheiden sich nahezu vollständig als weisse Krystallmasse aus. Den gelöst gebliebenen Rest gewinnt man aus den mit Soda neutralisirten, mit Salzsäure zur Trockne verdampften Mutterlaugen durch Ausziehen mit absolutem Alkohol.

Die Säuren, von welchen man etwa 2 Thle. aus 3 Thln. der Chloride bekommt, werden getrocknet und mit Chloroform ausgekocht; Dichlorpicolinsäure löst sich auf, während die beiden Oxysäuren fast vollständig ungelöst zurückbleiben. Letztere trennt man vermittelst ihrer Kalksalze; man erhitzt mit überschüssigem kohlensaurem Kalk und filtrirt, das schwer lösliche Kalksalz der Dichloroxysäure bleibt auf dem Filter, das Salz der Monochloroxysäure geht in Lösung und muss durch Eindampfen und Umkrystallisiren von noch beigemengtem schwer löslichem Salz getrennt werden. Aus den Kalksalzen gewinnt man die freien Oxysäuren durch Zersetzen mit Salzsäure.

Dichlorpyridincarbonsäure, Dichlorpicolinsäure, $C_5H_2Cl_2N.COOH + H_2O$.

Die von den gechlorten Oxysäuren durch Auskochen mit Chloroform getrennte Dichlorpicolinsäure wird nach Entfernung des Chloroforms aus Wasser umkrystallisirt. Die Mutterlaugen enthalten noch kleine Mengen der von Chloroform mit aufgelösten Oxysäuren. Die reine Säure schmilzt bei 180° unter Gasentwickelung und Bräunung, sie krystallisirt in feinen Nadeln mit 1 Mol. Wasser, löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol, wenig in Aether, leicht in heissem Chloroform. Sie verflüchtigt sich beträchtlich bei 100°, spurenweise auch mit Wasserdämpfen und giebt keine Färbung mit Eisenchlorid.

Analyse:

0,2378 Grm. gaben 0,325 Grm. CO_2 und 0,038 Grm. H_2O.
0,1955 „ „ 0,2935 Grm. AgCl.

Berechn. für $C_6H_3Cl_2NO_2$.		Gefunden.
C =	37,50 %	37,27 %
H =	1,56 „	1,78 „
Cl =	36,98 „	37,14 „

Beim Erhitzen auf 100°—120° verliert die Säure rasch 10—13 % an Gewicht (ber. für 1 Mol. H_2O = 8,6 %). Dichlorpicolinsäure ist eine starke Säure und verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren. Das

Natronsalz, $C_5H_2Cl_2N.COONa$, krystallisirt in trapezförmigen Blättchen und Spiessen, ist in kaltem Wasser nicht ganz leicht löslich und, was für diese Säure charakteristisch ist, unlöslich in Natronlauge. Das Salz krystallisirt wasserfrei und reagirt neutral. Na gef. 10,43 % (ber. 10,75 %).

Kalisalz, $C_5H_2Cl_2N.COOK$, krystallisirt dem Natronsalz ähnlich, in stumpfwinkeligen Dreiecken oder Trapezen, häufig Zwillinge bildend, ohne Krystallwasser. K gef. 16,88 % (ber. 16,96 %).

Das Ammonsalz krystallisirt leicht in rechtwinkeligen, übereinandergeschobenen Tafeln; Baryt- und Kalksalz sind in Wasser unlöslich.

Durch Natriumamalgam wird Dichlorpicolinsäure leicht reducirt, in alkalischer Lösung entweicht, wie bei der Picolinsäure Weidel's, aller Stickstoff als Ammoniak, in schwach saurer wird kein Stickstoff abgespalten. In beiden Fällen resultirt ein in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslicher, brauner Syrup, welcher beim Stehen nicht krystallisirt.

Tetrahydro-Monochlorpicolinsäure, $C_5H_7ClN.COOH$.

Zinn und Salzsäure greifen die Dichlorpicolinsäure leicht an. Nach mehrstündigem Erhitzen ist die Säure gelöst, und wenn das Zinn entfernt ist, krystallisirt beim Eindampfen das salzsaure Salz einer Tetrahydro-Monochlorpicolinsäure, $C_5H_7ClN.COOH$, aus. Durch Zusatz von essigsaurem Natron in concentrirter Lösung erhält man die freie Säure, welche in rechtwinkeligen glänzenden Blättchen ohne Wasser krystallisirt, in Wasser leicht löslich ist und nur sehr schwach saure Eigenschaften und Reaction besitzt. Sie schmilzt bei 265°—270° und schwärzt sich schon vorher; mit Eisenoxydsalzen giebt sie keine Färbung.

Analyse:

0,280 Grm. gaben 0,459 Grm. CO_2 und 0,1325 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_6H_8ClNO_2$.		Gefunden.
C =	44,58 %	44,71 %
H =	4,95 „	5,26 „

Das salzsaure Salz, $C_6H_3ClNO_2.HCl$, krystallisirt in leicht löslichen, schiefwinkeligen Tafeln und Prismen ohne Wasser. Cl gef. 35,75 % (ber. 35,86).

Von Metallsalzen ist das Kupfersalz charakteristisch, welches sich auf Zusatz von essigsaurem Kupfer zur Lösung der Säure in blauen Prismenbündeln abscheidet. Es ist in Wasser unlöslich und schwärzt sich beim Kochen.

Monochlorpicolinsäure, $C_5H_3ClN.COOH + H_2O$.

Eisessig-Jodwasserstoff wirkt auf Dichlorpyridincarbonsäure bei 140°—150° ein, unter glatter Bildung von Monochlorpicolinsäure. Nach Entfernung des Jods und Eindampfen zur Trockne scheidet sich die Säure auf Zusatz von Wasser fast vollständig ab und ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle rein. Sie krystallisirt in schiefwinkelig zugespitzten verästelten Nadeln oder Prismen mit 1 Mol. Wasser, welches bei 100° fortgeht, löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, leicht in heissem, in Alkohol, auch nicht unbeträchtlich in Aether. Sie schmilzt bei 168° und sublimirt bei 100° ziemlich leicht. Sie verbindet sich nicht mit verdünnten Mineralsäuren.

Analyse:

0,260 Grm. gaben 0,4355 Grm. CO_2 und 0,0665 Grm. H_2O.
0,230 „ „ 0,209 „ AgCl.

Berechn. für $C_6H_4ClNO_2$.		Gefunden.
C =	45,71 %	45,68 %
H =	2,54 „	2,84 „
Cl =	22,54 „	22,48 „

Die Säure wird, mit Ammoniak neutralisirt, durch Baryt-, Kalk-, Kupfer-, Blei- und Silbersalze gefällt. Das Barytsalz, $(C_5H_3ClN.CO)_2O_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt aus viel heissem Wasser in Blättchen. Ba gef. 27,78 % (ber. 28,19 %), H_2O gef. bei 140° 7,68 % (ber. 7,41 %).

Pyridincarbonsäure, Picolinsäure, $C_5H_4N.COOH$.

Erhitzt man Dichlorpicolinsäure mit rauchender wässeriger oder Eisessig-Jodwasserstoffsäure drei Tage lang auf 155° bis 160°, so sind die gechlorten Säuren zum grossen Theil ver-

schwunden. Bei 170°—180° wird schon Ammoniak abgespalten. Der Röhreninhalt wird durch Destillation mit Wasserdampf vom Jod befreit, zur Trockne verdampft und mit Wasser versetzt, worauf sich die unverändert gebliebene Monochlorpicolinsäure nahezu vollständig abscheidet; das Eindampfen und Versetzen mit Wasser muss ein zweites Mal wiederholt werden. Dann wird mit essigsaurem Blei und Bleioxydhydrat destillirt, um die Jodwasserstoffsäure auszufällen und um Ammoniak und Pyridinbasen zu entfernen, welche sich indes bei 160° nur spurenweise gebildet haben, und nun bleibt nach Entfernung des Bleies mit Schwefelwasserstoff ein jod- und chlorfreier, nicht krystallisirender Syrup, welcher mit Salzsäure zu einem Krystallbrei erstarrt. Es gelang, bei Verarbeitung grösserer Mengen durch fractionirtes Krystallisiren daraus zwei Individuen zu isoliren, nämlich salzsaure Picolinsäure und salzsaure Hexahydropicolinsäure.

Salzsaure Picolinsäure krystallisirt zuerst aus, in längeren klaren Prismen, die an der Luft verwittern und über Kalk getrocknet wasserfrei sind.

Analyse:

0,3365 Grm. gaben 0,5535 Grm. CO_2 und 0,125 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_5NO_2 . HCl$.	Gefunden.
C =	45,14 %	44,86 %
H =	3,76 „	4,12 „

Mit dem von der Analyse übrig bleibenden kleinen Rest gelang es, die Identität mit Weidel's Picolinsäure bestimmt nachzuweisen. Das salzsaure Salz wurde zunächst in das Platindoppelsalz[1]) übergeführt, welches leicht löslich ist und beim Stehen der Lösung in schön ausgebildeten orangerothen Tafeln krystallisirt. Die Krystalle bestehen meist aus zwei combinirten schiefwinkeligen Tetraëdern mit vorwiegender sechsseitiger Basis, ganz wie das zum Vergleich aus Picolin dargestellte Salz der Weidel'schen Picolinsäure. Aus dem Platinsalz wurde das Platin mit Schwefelwasser-

[1]) Weidel, Ber. Berl. chem. Ges. 12, 1999.

stoff ausgefällt, die Lösung eingedampft und mit essigsaurem Kupfer versetzt; sofort schieden sich die schwerlöslichen schiefwinkeligen blauen Blättchen und Nadeln des Kupfersalzes aus, welche für Picolinsäure so charakteristisch sind. Aus diesem Kupfersalz die freie Säure zu isoliren gelang nicht, weil dieselbe beim Eindampfen in kleinen Mengen leicht flüchtig und in Wasser sehr leicht löslich ist.

Alle diese Versuche waren von Parallelversuchen mit reiner aus Picolin dargestellter Picolinsäure begleitet, welche eine vollkommene Uebereinstimmung zwischen der Säure aus Mekonsäure und derjenigen aus Knochenöl ergaben. Die Picolinsäure aus Picolin wurde nach dem von Weidel beschriebenen Verfahren dargestellt und aus dem Kupfersalz isolirt; ihren Schmelzpunkt fand ich wie Weidel bei 136°. Das Picolin stammte aus der Fabrik auf Actien in Erkner bei Berlin.

Auch die beiden anderen Pyridincarbonsäuren wurden zum Vergleich dargestellt, und zwar erhielt ich alle drei aus Picolin. Hat man das Kupfersalz der Picolinsäure mit heissem Wasser ausgezogen, so bleiben unlösliche Kupfersalze in grossen Mengen zurück, aus welchen man nach Entfernung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff, zunächst die schwer lösliche γ-Pyridincarbonsäure, dann die Nicotinsäure gewinnt; erstere ist nach einmaligem Umkrystallisiren rein, sie schmilzt noch nicht bei 290° und giebt ein leicht lösliches, in Nadeln krystallisirendes Kalksalz von der Zusammensetzung $(C_5H_4.COO)_2Ca + 4H_2O$[1]). Demnach enthält das Erkner'sche Picolin alle drei isomeren Picoline, während das von Weidel verarbeitete nur zwei enthielt. — Chemisch reine Nicotinsäure stellt man nach meinen Erfahrungen am besten aus Chinolinsäure $C_5H_3N(COOH)_2$ dar, dem Oxydationsprodukt des Chinolins[2]); mit Salzsäure auf 180° erhitzt, spaltet sich Chinolinsäure ganz glatt in Kohlensäure und reine Nicotinsäure von 229°—230° Schmelztemperatur.

[1]) Hoogewerf und van Dorp, Ann. Chem. Pharm. 207, 223.
[2]) Dieselben, Ber. Berl. chem. Ges. 16, 425.

Hexahydro-Picolinsäure, $C_5H_{10}N.COOH$.

Das Hauptprodukt der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Di- oder Monochlorpicolinsäure bei 160° besteht aus Hexahydro-Picolinsäure, welche einen in Wasser leicht löslichen Syrup bildet, deren salzsaures Salz aus wenig Wasser in Warzen krystallisirt.

Analyse des über Kalk getrockneten Chlorids:

0,263 Grm. gaben 0,416 Grm. CO_2 und 0,174 Grm. H_2O.
0,320 „ „ 0,2778 „ AgCl.

	Berechnet für $C_6H_{11}NO_2.HCl$.	Gefunden.
C	= 43,51 %	43,14 %
H	= 7,25 „	7,35 „
Cl	= 21,45 „	21,48 „

Das Platindoppelsalz $(C_6H_{11}NO_2.HCl)_2PtCl_4+2H_2O$ ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in anscheinend monoklinen orangerothen bis braunrothen Prismen, mit vorwiegend ausgebildetem rhombischen Pinakoid. Gewöhnlich sind die Krystalle sehr flächenreich. Charakteristisch für dieselben ist ein Gehalt von 2 Mol. Wasser, welche bei 100° nicht, vollständig dagegen bei 120° abgegeben werden; bei 130° beginnt indes bereits Zersetzung des Salzes.

Analysen:

0,3292 Grm. gaben 0,2453 Grm. CO_2 und 0,1237 Grm. H_2O.
0,2085 Grm. verloren bei 100° nichts, bei 120° 0,0095 Grm. an Gewicht und hinterliessen 0,0575 Grm. Pt.
0,315 Grm. verloren bei 120° 0,0167 Grm. und gaben 0,087 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_6H_{11}NO_2.HCl)_2PtCl_4+2H_2O$.	Gefunden.	
C	= 20,47 %	20,32	—
H	= 3,98 „	4,18	—
Pt	= 27,65 „	27,58	27,62
$2H_2O$	= 5,12 „	4,5	5,3

Ganz reine Hexahydro-Picolinsäure, ohne Beimengung von wasserstoffärmeren Säuren, entsteht aus den gechlorten Picolinsäuren, wenn man der Jodwasserstoffsäure etwas gelben Phosphor zusetzt (bei 160°). Hier vollzieht sich aber gleichzeitig noch ein anderer Reductionsprocess, nämlich Bildung

eines Monochlorpicolins, $C_5H_3ClN.CH_3$, indem nicht das Chlor, sondern der Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt wird. Diese Base, durch Destillation mit Bleioxydhydrat isolirt, erwies sich als identisch mit dem oben S. 278 beschriebenen Monochlorpicolin.

Die Picolinsäure selbst scheint unter gleichen Bedingungen mit Jodwasserstoffsäure dieselbe Hydrosäure zu geben, doch bleibt sie grösstentheils unverändert.

Oxypicolinsäuren.

Dichlor-α-Oxypicolinsäure, $C_5HCl_2N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}+H_2O$.

Von den als Nebenprodukte erhaltenen gechlorten Oxypicolinsäuren wird diese α-Dichloroxysäure wegen ihrer Schwerlöslichkeit aus dem Kalksalz (S. 282) am leichtesten rein gewonnen. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, sehr voluminösen verfilzten Nadeln oder in kleinen harten Prismen; beide Krystallsorten enthalten 1 Mol. Wasser. Sie schmilzt nicht ganz scharf bei etwa 282° unter lebhafter Gasentwickelung und Schwärzung. Sie giebt mit Eisenoxydsalz eine schwache gelbrothe Färbung und reagirt sauer.

Analyse:

0,251 Grm., bei 130° getrocknet, gaben 0,3155 Grm. CO_2 und 0,041 Grm. H_2O.

0,349 Grm. gaben 0,4787 Grm. AgCl.

0,278 Grm. Nadeln verloren bei 130° 0,0212 Grm. an Gewicht.

0,606 Grm. Prismen verloren 0,046 Grm.

Berechn. für $C_6H_3Cl_2NO_3$.		Gefunden.
C	= 34,61 %	34,28 %
H	= 1,44 „	1,81 „
Cl	= 34,13 „	33,93 „
H_2O	= 7,96 „	7,6 und 7,6

Dichloroxypicolinsäure bildet meist lösliche Salze; diejenigen mit einem Aequivalent Metall reagiren neutral. Charakteristisch ist das neutrale Kalksalz, $\left(C_5HCl_2N\begin{cases}OH\\CO\end{cases}\right)_2O_2Ca$, welches in Wasser schwerlöslich ist (aber leichter als die Säure), in heissem kaum leichter als in kaltem und beim Verdunsten der Lösung in kleinen weichen Sternen krystal-

lisirt, welche das Licht gelb durchlassen und das auffallende schön silberglänzend reflectiren. Man erhält das Salz durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kalk oder durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Chlorcalcium; es krystallisirt wasserfrei. Ca gef. 9,1 % (ber. 8,8 %).

Von Zinn und Salzsäure sowie durch Kochen mit wässeriger Jodwasserstoffsäure wird Dichloroxypicolinsäure nicht angegriffen; Natriumamalgam reducirt sie in alkalischer Lösung leicht zu einem in Alkohol löslichen Syrup. Die Reduction zu chlorfreier

α-Oxypicolinsäure $C_5H_3N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$

gelingt durch Erhitzen mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure auf 200°—210°. Nach der Entfernung des Jods im Dampfstrome wird eingedunstet, und der trockne Rückstand mit Wasser versetzt; chlorfreie Oxysäure scheidet sich aus und wird durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle gereinigt. α-Oxypicolinsäure krystallisirt leicht in schönen langen Nadeln mit 1 Mol. Wasser, seltener in kurzen wasserfreien Nädelchen; sie schmilzt bei 267°, löst sich leicht in heissem Wasser und in Alkohol, nicht in Aether, giebt mit Eisenoxydsalzen die Färbung einer concentrirten Eisenchloridlösung, ist nicht flüchtig und besitzt die Eigenschaften einer starken einbasischen Oxysäure.

Analyse:

0,342 Grm., bei 130° getrocknet, gaben 0,648 Grm. CO_2 und 0,114 Grm. H_2O.

0,3477 Grm. gaben 0,6617 Grm. CO_2 und 0,1145 Grm. H_2O.

0,6815 Grm. verloren bei 130° 0,0775 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_5NO_3$.	Gefunden. 1.	2.
C	= 51,80 %	51,67	51,90
H	= 3,60 „	3,70	3,66
H_2O	= 11,47 „	11,37	—

Oxypicolinsäure giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, welcher aus heissem Wasser in Warzen krystallisirt; sie reducirt nicht Silberlösung, wie das die Pyridonderivate so leicht vermögen. Sie bildet ferner ein

sehr schwer lösliches Kupfersalz und ein charakteristisches Barytsalz $\left(C_5H_3N\begin{cases}OH\\CO\end{cases}\right)_2O_2Ba + H_2O$, welches sich aus neutraler oder ammoniakalischer Lösung der Säure auf Zusatz von Chlorbarium abscheidet. Es krystallisirt aus heissem Wasser in stumpfwinkelig zugespitzten Säulen und Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich und reagirt neutral. Die Krystalle verlieren, bis 180° erhitzt, etwa 4% an Gewicht (ber. für 1 Mol. $H_2O = 4{,}2\%$) und gaben entwässert 33,23% Ba (ber. 33,17%).

Kalksalz $\left(C_5H_3N\begin{cases}OH\\CO\end{cases}\right)_2O_2Ca$, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kalk dargestellt, krystallisirt in kurzen Prismen oder rhomboïdischen Tafeln ohne Wasser. Es ist in Wasser ziemlich löslich, auch in kaltem. Ca gef. 12,58% (ber. 12,66%).

Basisches Kalisalz, $C_5H_3N\begin{cases}OK\\COOK\end{cases} + H_2O$, scheidet sich in schönen Nadelbüscheln aus, wenn die Säure in concentrirter Kalilauge gelöst und die Lösung mit Alkohol-Aether versetzt wird. K gef. = 33,3% (ber. 33,5%).

In concentrirter Salzsäure löst sich Oxypicolinsäure leicht und krystallisirt damit in schleimigen Nadeln, wird aber durch Wasser, selbst aus stark saurer Lösung, grösstentheils wieder ausgefüllt.

α-Oxypicolinsäure wird durch stärkeres Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure über 220° weiter verändert unter Bildung anderer (wasserstoffreicherer?) Säuren und Abspaltung von Ammoniak.

Monochlor-β-Oxypicolinsäure, $C_5H_2ClN\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + H_2O$.

Die Reindarstellung dieser Säure ist weniger einfach, als diejenige der Dichloroxysäure. Aus ihrem, durch Umkrystallisiren gereinigten, leicht löslichen Kalksalze abgeschieden, schmilzt sie bei etwa 257° unter Bräunung und Gasentwickelung. Sie krystallisirt aus Wasser in dicken Nadeln mit 1 Mol. Wasser, ist in Wasser bedeutend leichter löslich

als die Dichloroxysäure, giebt dieselbe gelbrothe Eisenreaktion, ist nicht flüchtig und reagirt stark sauer.

Analyse:

0,352 Grm. gaben 0,587 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. H_2O.
0,3555 „ „ 0,295 „ AgCl.
0,403 „ verloren bei 130° 0,0395 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_6H_4ClNO_3$.		Gefunden.
C	= 41,50 %	41,61 %
H	= 2,31 „	2,76 „
Cl	= 20,46 „	20,53 „
H_2O	= 9,4 „	9,5 „

Das Kalksalz, $\left(C_5H_2ClN\begin{cases}OH\\CO\end{cases}\right)_2O_2Ca+4H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in rhombischen fast rechtwinkeligen harten Tafeln mit 4 Mol. Wasser. Ca gef. 8,77 % (ber. für das Salz mit $4\,H_2O$: Ca = 8,75). Wasser verliert das Salz bei 130° nur etwa 3 %.

β-Oxypicolinsäure, $C_5H_3N\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}+H_2O$.

Mit Eissessig-Jodwasserstoff auf 200° erhitzt, giebt diese Monochloroxysäure eine Oxypicolinsäure, welche mit der oben beschriebenen α-Säure isomer ist. Sie schmilzt bei 250°, krystallisirt schwieriger als die isomere, und zwar in übereinandergeschobenen, rechtwinkeligen glänzenden Blättchen, welche öfter an der kurzen Kante schief zugespitzt sind, mit 1 Mol. Wasser. Sie löst sich leichter in Wasser und Alkohol als die isomere, nicht in Aether und giebt eine gelbrothe Eisenfärbung, viel schwächer als die α-Oxysäure, und ist nicht flüchtig.

Analyse:

0,3275 Grm. gaben 0,6183 Grm. CO_2 und 0,1105 Grm. H_2O.
0,3145 „ „ 28,5 Ccm. N bei 23° und 755 Mm. Bar.
0,1155 „ verloren bei 130° 0,0135 Grm. H_2O.

Berechn. für $C_6H_5NO_3$.		Gefunden.
C	= 51,80 %	51,49 %
H	= 3,60 „	3,75 „
N	= 10,07 „	10,15 „
H_2O	= 11,47 „	11,7 „

Das Barytsalz, $\left(C_5H_3N\begin{cases}OH\\CO\end{cases}\right)_2O_2Ba + 2H_2O$, mittelst kohlensauren Baryts dargestellt, krystallisirt in kleinen Tafeln, häufig in gleichschenkligen Dreiecken mit abgestumpften Ecken, ist in Wasser ziemlich schwerlöslich, aber leichter als das Salz der isomeren Säure; die Krystalle enthalten nach der Analyse 30,23 % Ba (ber. 30,51 % Ba für das Salz mit 2 Mol. Wasser) und verlieren bei 180° 7,45 % (ber. 8,1 %).

Diese β-Oxypicolinsäure verbindet sich leichter mit Säuren als die isomere; ihr salzsaures Salz krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in schönen dicken Prismen, welche mit Wasser nur dann Oxypicolinsäure abscheiden, wenn die überschüssige Säure entfernt war.

Die leichte Einführung von Stickstoff in das Radikal der Mekonsäure ist nicht ohne Interesse. Bei der Komensäure gelingt dieselbe durch Kochen mit Ammoniak, bei der Pyromekonsäure mittelst salpetriger Säure in der Kälte; in beiden Fällen entstehen analoge Verbindungen, Substitutionsproducte des Pyridons, C_5H_5NO. Soviel mir bekannt ist, giebt es nur noch einen anderen organischen Körper, welcher sich ähnlich verhält, nämlich die Chelidonsäure des Schöllkrautes; sie steht vermuthlich in nächster Beziehung zur Mekonsäure und unterscheidet sich von derselben nur durch den Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff. Nach Lietzenmayer[1]) giebt Chelidonsäure, $C_7H_4O_6$, mit Ammoniak gekocht, eine stickstoffhaltige Säure, $C_7H_5NO_5 + H_2O$, welche zur Chelidonsäure in Zusammensetzung und Eigenschaften in der nämlichen Beziehung steht, wie Komenaminsäure zur Komensäure.

Die Umwandlung der Mekonsäure in Pyridin beweist, dass diese Säure des Mohns und die Opiumbasen, welche die Pflanze gemeinsam hervorbringt, in nahem genetischen Zusammenhang stehen, denn auch das Morphin und Narcotin sind Abkömmlinge des Pyridins. Andererseits wird die Er-

---

[1]) Lietzenmayer, Dissert. Erlangen 1878, S. 43.

kenntniss dieser Beziehungen uns vielleicht einen tieferen Einblick in die chemische Constitution des Pyridins und des Benzols verschaffen, als uns bis jetzt zu thun gestattet ist; denn die Mekonsäure kann, wie ich bereits in einer vorläufigen Mittheilung zeigte[1]), stufenweis in einfachere Bestandtheile zerlegt werden, was ja beim Pyridin und Benzol nicht recht hat gelingen wollen, und sie steht in grossen Mengen zur Verfügung, sobald sich Verwendung für dieselbe findet.

Von weiteren Versuchen schien mir das Studium der

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Komensäure

zunächst gefordert zu sein, um event. zu einem dem Pyridin nahestehenden Kohlenwasserstoff zu gelangen. Es sei über diese nicht abgeschlossenen Versuche noch kurz berichtet.

Auf Komensäure wirken bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid beim Kochen am Rückflusskühler 4 Mol. Phosphorpentachlorid ein; das entstehende Chlorid giebt mit Wasser eine bei 217° schmelzende Säure von der Zusammensetzung, $C_6H_2Cl_2O_4 = C_5HCl_2O_2 . COOH$, welche kein Hydroxyl mehr enthält; das eingetretene Chlor wird also durch die Wirkung des Wassers grösstentheils wieder durch Sauerstoff verdrängt. Anders bei hohen Temperaturen. Bei 280°—290° gelingt die Substitution des gesammten Sauerstoffs und ebenso des Wasserstoffs durch Chlor, es entsteht ein Chlorkohlenstoff, C_5Cl_8, welchen ich Perchlor-Mekylen nenne; und daneben Hexachloräthan C_2Cl_6:

$$2\,C_5H_2O_2\begin{cases}OH\\COOH\end{cases} + 15\,PCl_5 = 2\,C_5Cl_8 + C_2Cl_6 + 10\,POCl_3 + 5\,PCl_3$$

Komensäure $+ 8\,HCl.$

Dieser Process unterscheidet sich von der Chlorirung der Komenaminsäure dadurch, dass hier aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt, und dass Trichlormethyl als Hexachloräthan abgespalten wird; so entsteht der zur Pyromekonsäure gehörende Chlorkohlenstoff mit fünf Atomen Kohlenstoff. Das Product wird mit Wasserdämpfen destillirt, dabei

[1]) Dies. Journ. [2] **23**, 441.

geht zunächst Hexachloräthan über, dann kommen viel schwerer flüchtige Oele, aus denen sich nach längerem Stehen bei Winterkälte Krystalle von Perchlor-Mekylen absetzen.

Hexachloräthan aus Komensäure krystallisirt aus Alkohol in schön ausgebildeten kleinen Tafeln, ganz übereinstimmend mit einer Probe Hexachloräthan aus Aethylenchlorid, und schmilzt wie dieses bei 183°. Es besitzt denselben Kamphergeruch und gab bei der Analyse 89,6 % Cl. (ber. 89,88 %).

Perchlor-Mekylen, C_5Cl_8.

Dieser Chlorkohlenstoff krystallisirt aus Alkohol in compacten schiefwinkeligen Prismen von 39° Schmelzpunkt, ist in Alkohol leicht löslich, in Wasser unlöslich, besitzt einen an Kampher erinnernden Geruch, verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen und zersetzt sich bei etwa 270°, wo er zu sieden beginnt, unter Abspaltung von freiem Chlor.

Analyse:

0,3705 Grm. gaben 0,241 Grm. CO_2 und 0,0045 Grm. H_2O.
0,4328 „ „ 0,2795 „ „ „ 0,0045 „ „
0,3873 „ „ 1,2865 „ AgCl.

	Berechnet für C_5Cl_8.	Gefunden. 1.	2.
C =	17,44 %	17,74	17,61
Cl =	82,56 „	—	82,20
		[H = 0,13	0,12]

Gleichzeitig mit diesen beiden Chlorkohlenstoffen bilden sich noch andere, ölige, Producte, deren Trennung noch nicht gelungen ist. Ebenso sind Versuche, diese stickstofffreien Chloride zu reduciren oder in Säuren überzuführen, bisher erfolglos geblieben, da sie grosse Neigung haben, zu verharzen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, im März 1883.

Zur Kenntniss des Amarins und Furfurins;

von

Dr. Robert Bahrmann.

I. Derivate des Amarins.

Das Amarin, fast gleichzeitig von Laurent[1]) und Fownes[2]) entdeckt, hat die empirische Formel $C_{21}H_{18}N_2$, ist eine ziemlich starke einsäurige Basis und isomer mit dem indifferenten Hydrobenzamid. Bei trockner Destillation geht es in das verwandte Lophin, $C_{21}H_{16}N_2$ (Fownes)[2]), durch salpetrige Säure in Nitrosoamarin, $C_{21}H_{17}(NO)N_2$ (Borodin[3])), und durch Kochen mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung in Methylamarinmethyljodid und das daraus abzuscheidende Dimethylamarin, $C_{21}H_{16}(CH_3)_2N_2$ (Borodin)[4]), über. Auch Claus und Elbs[5]) und einige Andere haben in neuester Zeit, während und nach der Ausführung vorliegender Arbeit, noch Mittheilungen über Untersuchungen des Amarins veröffentlicht. Dieselben sollen weiter unten Erwähnung finden.

Bei der Darstellung des zu verarbeitenden Amarins habe ich verschiedene Wege eingeschlagen, und es möchte nicht überflüssig erscheinen, die gemachten Erfahrungen mitzutheilen.

Ich wählte zuerst (nach Laurent) das scheinbar einfachste Verfahren, indem ich eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl mit Ammoniak sättigte und dann bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überliess. Nach ca. acht Tagen hatte sich am Boden des Gefässes eine dicke Kruste schön farbloser Krystalle ausgeschieden. Da ich dieselben nach Laurent's Angabe für Amarin halten musste, versuchte ich,

---

[1]) Compt. rend. 1845, S. 33. — Ann. chim. phys. [3] 1, 306.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 54, 363.
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 8, 933.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 110, 84.
[5]) Ber. Berl. chem. Ges. 13, 1418.

das salpetersaure Salz darzustellen. Beim Kochen schmolzen die Krystalle und nach und nach verschwanden die öligen Tropfen. Dabei entwickelte sich aber der intensivste Geruch nach Bittermandelöl und Ammoniak, und nach dem Erkalten schieden sich nur ganz geringe Mengen des erwarteten salpetersauren Amarins aus. Die ursprünglichen Krystalle waren also vorwiegend Hydrobenzamid, das beim Kochen mit Säure vollständig zersetzt worden war.

Hierauf versuchte ich (nach Fownes[1]) Hydrobenzamid durch längeres Kochen mit verdünnter Kalilauge in Amarin überzuführen; aber auch hierbei war die Ausbeute gering.

Erst beim Arbeiten nach Bertagninis[2]) Angaben erhielt ich befriedigende Resultate. Hydrobenzamid, gewonnen durch Stehenlassen eines Gemisches von Bittermandelöl mit conc. Ammoniakflüssigkeit und hierauf aus Alkohol umkrystallisirt, wurde 3—4 Stunden, bei grösseren Mengen etwas länger, auf ca. 130° erhitzt. Das so erhaltene Amarin bildete eine schwach braungelbe, durchsichtige, glasartige Masse. Es wurde in heissem Alkohol gelöst und heiss mit Salzsäure neutralisirt. Während des Erkaltens setzte sich das salzsaure Amarin in kleinen, farblosen und stark lichtbrechenden Krystallen ab. Diese wurden von der Mutterlauge getrennt, abgepresst und wieder in heissem Alkohol gelöst. Beim Versetzen dieser Lösung mit Ammoniak schied sich das Amarin erst als weisse geronnene Masse, beim Erkalten auch noch gut krystallisirt aus. Nach Entfernen der Mutterlauge wurde es wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, in verdünnter Essigsäure[3]) gelöst, abermals mit Ammoniak gefällt und nun noch aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Es ist nicht überflüssig, das Amarin zweimal in der angegebenen Weise zu fällen; das erste Mal wird es nämlich von den in Alkohol

[1]) A. a. O.

[2]) Jahresber. 1853, S. 471, u. Ann. Chem. Pharm. 88, 127.

[3]) Das essigsaure Amarin wird als gummiartige Masse beschrieben; ich beobachtete auch, dass eine conc. Lösung dieses Salzes nicht krystallisiren will. Aber aus wenig conc. Lösung und bei niedriger Temperatur (+7°) erhielt ich dasselbe einmal in schön ausgebildeten, grossen, klaren rhombischen Tafeln.

löslichen, das zweite Mal von den in Essigsäure unlöslichen Beimengungen (besonders von Lophin) getrennt.

Ich fand, dass Amarin im Capillarröhrchen bei 113° schmilzt, während es nach älteren Angaben bei 100° schmelzen soll. Es ist zu vermuthen, dass die früheren Angaben sich darauf stützen, dass das heiss gefällte geronnene Amarin allerdings in kochendem Wasser schmilzt. Die Reinheit meines Materials wurde noch durch eine Stickstoffbestimmung constatirt.

0,2629 Grm. gaben bei 14° und 748 Mm. Druck 22,0 Ccm. = 9,68 % N. Berechnet 9,39 %.

In der Absicht, analog der Substitution des Wasserstoffs durch Alkoholradicale auch andere Atomgruppen, insbesondere Säureradicale in das Amarinmolekül einzuführen und somit weiteres Material zur Beurtheilung der Constitution desselben zu gewinnen, wurden die in Folgendem zu beschreibenden Versuche angestellt.

I. Einwirkung von Acetylchlorid auf Amarin.

Amarin wurde in absolutem, mit Natrium behandelten Aether gelöst, und dann eine äquivalente Menge Acetylchlorid zugesetzt. Sofort entstand unter ganz schwacher Wärmeentwickelung ein weisser amorpher Niederschlag, der sich rasch absetzte und sich bei gelindem Erwärmen nur wenig vermehrte. Er wurde auf einem Filter gesammelt, mit reinem Aether, worin er sich sehr wenig löste, gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Der Körper löst sich in Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentlich leicht und vollständig; es gelang aber nicht, ihn daraus umzukrystallisiren, weil schon nach einigen Minuten die frische Lösung mehr und mehr trübe wird und sich endlich nach einigen Stunden ein ganz anderer als der gelöste Körper in feinen Nadeln klar absetzt. Deshalb wurde zur Analyse das ursprüngliche, amorphe Fällungsprodukt verwandt, nachdem es im Exsiccator bis zum constanten Gewichte getrocknet worden war.

I. 0,2897 Grm. Substanz lieferten beim Verbrennen mit CuO und chromsaurem Blei und vorgelegtem metall. Cu 0,1547 Grm. H_2O = 5,93 % H und 0,7791 Grm. CO_2 = 73,34 % C.

II. 0,2564 Grm. gaben 0,1372 Grm. H_2O = 5,94 % H und 0,6876 Grm. CO_2 = 73,52 % C.

III. 0,1747 Grm. lieferten bei 12° und 748 Mm. Druck 11,5 Ccm. N = 7,67 % N.

IV. 0,1768 Grm. lieferten bei 17° und 752 Mm. Druck 11,5 Ccm. = 7,43 % N.

V. 0,1841 Grm. gaben 0,0726 Grm. AgCl = 9,74 % Cl.

Diese Zahlen weisen darauf hin, dass der vorliegende Körper aus Amarin-Acetylchlorid besteht und die Zusammensetzung $C_{21}H_{18}N_2 + CH_3COCl$ hat.

Berechnet.			Gefunden.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{23}	= 276	= 73,31	73,34	73,52	—	—	—
H_{21}	= 21	= 5,58	5,91	5,94	—	—	—
N_2	= 28	= 7,43	—	—	7,65	7,43	—
Cl	= 35,5	= 9,43	—	—	—	—	9,74
O	= 16	= 4,25					

Es hat sich also ein Mol. Amarin mit einem Mol. Acetylchlorid vereinigt; aber die Verbindung ist eine sehr lockere, und nur in ganz trocknem Zustande lässt sich der Körper einige Zeit unverändert aufbewahren. Bei seiner Zersetzung bildet sich

Diacetylamarin.

Wie schon erwähnt, löst sich Amarin-Acetylchlorid in kaltem absolutem Alkohol sehr leicht und vollständig auf; aber schon nach einigen Minuten trübt sich die Lösung, es tritt Zersetzung ein, und nach einigen Stunden hat sich ein ausserordentlich schwer löslicher Körper in zarten weissen Flocken vollständig abgeschieden. Durch Erwärmen wird der Vorgang bedeutend beschleunigt. Die weissen Flocken erwiesen sich unter dem Mikroskop als ein Haufwerk äusserst feiner farbloser Nädelchen. Sie wurden auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol ausgezogen, bei 100° getrocknet und so zur Analyse benutzt. Chlor fand sich nicht darin.

I. 0,141 Grm. Substanz gaben 0,4065 Grm. CO_2 = 78,61 % C und 0,0774 Grm. H_2O = 6,09 % H.

II. 0,1818 Grm. Subst. gaben 0,5251 Grm. CO_2 = 78,76 % C und 0,1001 Grm. H_2O = 6,11 % H.

III. 0,2516 Grm. Subst. gaben bei 22° und 752 Mm. Druck 17,5 Ccm. = 7,79 % N.

IV. 0,249 Grm. Subst. gaben bei 25° und 747 Mm. Bar. 18,0 Ccm. = 7,67 % N.

Aus diesen Zahlen ist zu schliessen, dass der Körper Diacetylamarin, $C_{21}H_{16}(CH_3.CO)_2N_2$ ist; denn:

	Berechnet.		Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{25}	= 300	= 78,53	78,61	78,76	—	—
H_{22}	= 22	= 5,76	6,09	6,11	—	—
N_2	= 28	= 7,33	—	—	7,79	7,67
O_2	= 32	= 8,38				

Das Diacetylamarin ist nur in grossen Mengen kochenden Alkohols löslich, 0,5 Grm. lösten sich erst in ca. 7 L. Alkohol. Von Wasser, Aether, Benzol und Chloroform wird es gar nicht aufgenommen. Es ist indifferent und wird auch von mässig conc. Mineralsäuren und Alkalien nicht angegriffen. Bei 268° schmilzt es, anscheinend unverändert, aber bei höherer Temperatur tritt Zersetzung und Bildung öliger Produkte ein.

Auffallend ist noch, dass es sehr leicht elektrisch wird. Wenn man es auf einem Uhrglase oder in der Achatschale reibt, zeigt sich ganz lebhafte Abstossung. Dieselbe Erscheinung tritt auch ein, wenn die ganz trockene Substanz in einem Glase geschüttelt wird.

Die abfiltrirte alkoholische Lösung, aus welcher sich das Diacetylamarin abgeschieden hatte, hinterliess beim Abdunsten ziemlich grosse, stark lichtbrechende Krystalle, die sich als salzsaures Amarin erwiesen. Denn:

I. 0,2132 Grm. gaben beim Verbrennen mit CuO und chroms. Blei und vorgelegtem metall. Cu 0,5803 Grm. CO_2 = 75,38 % und 0,1124 Grm. H_2O = 5,85 % H.

II. 0,405 Grm. gaben 0,1774 Grm. AgCl = 10,83 % Cl.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2 . HCl$.		Gefunden. I.	II.
C_{21}	= 252	= 75,33	75,38	—
H_{19}	= 19	= 5,67	5,85	—
Cl	= 35,5	= 10,58	—	10,83
N_2	= 28	= 8,37	—	—

Der Process der Zersetzung von Acetylchlorid-Amarin in alkoholischer Lösung ist demnach im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$2[C_{21}H_{18}N_2 . CH_3COCl] = C_{21}H_{16}(CH_3 . CO)_2N_2 + C_{21}H_{18}N_2 . HCl + HCl.$$

II. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amarin.

1. In ätherischer Lösung.

Wenn zu einer kalten Lösung von Amarin in absolutem Aether eine auf gleiche Anzahl Moleküle beider Substanzen berechnete Menge Benzoylchlorid gebracht wird, so beginnt sofort unter kaum bemerkbarer Wärmeentwickelung die Abscheidung eines weissen, undeutlich krystallinischen Niederschlages, und nach einigen Stunden ist der Process der Hauptsache nach beendet. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen und dann im Exsiccator über Schwefelsäure, später bei 100° getrocknet.

I. 0,26 Grm. dieser Substanz gaben beim Verbrennen mit CuO, chroms. Blei und metall. Cu 0,7287 Grm. CO_2 = 76,43 % C und 0,1324 Grm. H_2O = 5,65 % H.

II. 0,3313 Grm. gaben 0,9293 Grm. CO_2 = 76,49 % C und 0,1639 Grm. H_2O = 5,49 % H.

III. 0,3731 Grm. gaben bei 20° und 750 Mm. Druck 23 Ccm. = 6,97 % N.

IV. 0,408 Grm. gaben 0,1401 Grm. AgCl = 8,48 % Cl.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}N_2 + C_6H_5COCl$.		Gefunden. I.	II.	III.	IV.
C_{28}	= 336	= 76,71 %	76,43	76,49	—	—
H_{23}	= 23	= 5,25	5,65	5,49	—	—
N_2	= 28	= 6,39	—	—	6,97	—
Cl	= 35,5	= 8,09	—	—	—	8,48
O	= 16	= 3,65				

Es hat sich also in ganz analoger Weise, wie bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Amarin, auch hier ein

Additionsprodukt, Benzoylchlorid-Amarin, gebildet. Dasselbe löst sich auch in kaltem Alkohol. Die Lösung bleibt längere Zeit klar; aber beim Abdampfen im Vacuum über Schwefelsäure tritt auch nach wiederholtem Filtriren Trübung ein. Der Rückstand ist krystallisirt, besteht aber aus einem Gemenge, in welchem salzsaures Amarin an der charakteristischen Krystallform erkannt werden konnte. Einen zur Analyse genügend reinen Körper daraus abzuscheiden war nicht möglich; aber ich vermuthe, dass Benzoylchlorid-Amarin sich zum Theil unzersetzt umkrystallisiren lässt.

2. In alkoholischer Lösung.

Zu einer Lösung von Amarin in kaltem absoluten Alkohol wurde Benzoylchlorid in berechneter Menge zugetropft. Die Flüssigkeit blieb einige Minuten klar; aber dann begann eine Trübung und Abscheidung von kleinen weissen Nädelchen. Nach einigen Tagen war die Umsetzung der gemengten Substanzen beendet, und durch Erwärmen auf dem Wasserbade konnte dieselbe etwas beschleunigt werden. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit heissem Alkohol ausgezogen und getrocknet. Das Filtrat, aus welchem reines salzsaures Amarin gewonnen werden konnte, zeigte zwar sehr deutlich den Geruch nach Benzoësäureäther, aber es hatten sich doch nur geringe Mengen desselben gebildet.

Die durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Amarin in alkoholischer Lösung erhaltenen Krystalle sind in Alkohol und anderen indifferenten Lösungsmitteln ganz unlöslich. Verdünnte Säuren und Alkalien lösen den Körper auch nicht; aber conc. Schwefelsäure nimmt ihn bei gelindem Erwärmen vollständig auf. Beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser wird er wieder in weissen Flocken abgeschieden. Stellt man aber die Lösung in einem offenen Gefässe neben Wasser unter eine Glocke — eine Methode, die auch in ähnlichen Fällen erwünschte Dienste leisten dürfte —, so erhält man bei langsamer Ausscheidung wohl ausgebildete Krystalle. Dieselben wurden mit Wasser gewaschen, konnten aber nicht ganz schwefelfrei erhalten werden.

Die ursprünglichen, in alkoholischer Lösung ausgeschie-

denen Krystalle erwiesen sich chlorfrei und wurden zur Analyse verwandt.

I. 0,2781 Grm. gaben 0,8149 Grm. CO_2 = 80,01 % C und 0,1546 Grm. H_2O = 6,13 % H.

II. 0,2789 Grm. gaben 0,8179 Grm. CO_2 = 79,99 % C und 0,1562 Grm. H_2O = 6,21 % H.

III. 0,305 Grm. gaben 0,9009 Grm. CO_2 = 80,4 % C und 0,1727 Grm. H_2O = 6,28 % H.

IV. 0,3432 Grm. gaben bei 15° u. 771 Mm. Bar. 19 Ccm. = 6,6 % N.

Berechn. für die empir. Formel: $C_{30}H_{26}N_2O_2$.			Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{30}	= 360	= 80,71	80,01	79,99	80,4	—
H_{26}	= 26	= 5,84	6,13	6,21	6,28	—
N_2	= 28	= 6,27	—	—	—	6,6
O_2	= 32	= 7,17				

Diese Zahlen stimmen ziemlich gut auf die Zusammensetzung eines Amarins, in welchem zwei Wasserstoffatome durch die Bestandtheile des Benzoësäureäthers ersetzt sind und dem dann die Formel $C_{21}H_{16}\left\{\begin{matrix}C_6H_5CO\\OC_2H_5\end{matrix}\right\}N_2$ zukommt.

Es ist nun zwar nicht unwahrscheinlich, dass durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkoholische Amarinlösung ein Körper von dieser Zusammensetzung entstehe, aber man muss annehmen, dass er das Endprodukt mehrerer Reactionen ist. Deshalb sehe ich davon ab, eine Entstehungsgleichung aufzustellen und will auch, indem ich den Körper mit der Formel $C_{21}H_{16}\left\{\begin{matrix}C_6H_5CO\\OC_2H_5\end{matrix}\right\}N_2$ bezeichne, nicht die Meinung ausgesprochen haben, dass etwa im ersten Stadium der Reaction sich bildender Benzoësäureäther, eine gesättigte Verbindung, geradeauf in das Amarin eintrete.

Versuche, welche den Zweck hatten, durch Zersetzung mit starken Alkalien Aufschluss über die Constitution dieses Körpers zu erhalten, blieben resultatlos.

III. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Amarin.

Zu einer kalten Lösung von Amarin in absolutem Aether wurde so viel Chlorkohlensäureäther gebracht, dass auf je

drei Moleküle Amarin zwei Mol. Chlorkohlensäureäther kamen. Die Flüssigkeit blieb einige Minuten klar, aber dann begann die Ausscheidung mikroskopisch kleiner weisser Krystalle. Ohne dass Erwärmung nöthig gewesen, war der Umsetzungsvorgang nach einigen Stunden beendet und der Geruch des Chlorkohlensäureäthers verschwunden. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, mit Aether gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Dabei zeigte sich, dass ein Gemisch von zwei Körpern vorlag. Dieselben liessen sich leicht und vollständig von einander trennen, indem sich der eine aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten fast vollständig ausscheidet, während der andere, welcher sich als salzsaures Amarin erwies, gelöst bleibt. Der erstere wurde durch Umkrystallisiren rein und chlorfrei erhalten, und die mit demselben ausgeführten Analysen lieferten folgende Resultate:

I. 0,3053 Grm. gaben 0,8244 Grm. CO_2 = 73,63 % C und 0,1735 Grm. H_2O = 6,31 % H.

II. 0,3108 Grm. gaben 0,8415 Grm. CO_2 = 73,83 % C und 0,1752 Grm. H_2O = 6,26 % H.

III. 0,5096 Grm. gaben bei 8° und 753 Mm. Druck 30,0 Ccm. = 7,01 % N.

Diese Zahlen lassen erkennen, dass der Körper Dicarboxäthylamarin ist.

Berechnet für $C_{21}H_{16}(CO.OC_2H_5)_2N_2$.				Gefunden.		
				I.	II.	III.
C_{27}	= 324	=	73,30 %	73,63	73,83	—
H_{26}	= 26	=	5,88	6,31	6,26	—
N_2	= 28	=	6,34	—	—	7,01
O_4	= 64	=	14,48			

Sein Entstehungsprocess verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$3C_{21}H_{18}N_2 + 2CO\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} = C_{21}H_{16}\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}N_2 + 2C_{21}H_{18}N_2.HCl.$$

Das Dicarboxäthylamarin löst sich leicht in kochendem Alkohol, in Aether aber sehr wenig und in Wasser gar nicht. Die alkoholische Lösung ist neutral.

Einwirkung von Ammoniak auf Dicarboxäthylamarin.

Dicarboxäthylamarin wurde in zugeschmolzenen Röhren mit absolutem Alkohol, welcher mit Ammoniak gesättigt worden war, eingeschlossen und mehrere Tage auf 100° erhitzt. Bei wiederholtem Erkaltenlassen der Röhren zeigte sich, dass die Menge der ziemlich grossen, durchsichtigen Krystalle von Dicarboxäthylamarin immer geringer wurde, und der Process konnte für beendet gehalten werden, als nur noch äusserst feine, büschelförmig verwachsene, weisse Krystalle bemerkbar waren. Nach dem Oeffnen der Röhren, wobei sich kein Druck bemerkbar machte, wurde der Inhalt derselben zur Verjagung des Ammoniaks erhitzt. Dabei lösten sich die ausgeschiedenen Krystalle. Nur eine kleine Menge eines pulverigen, auch in kochendem Alkohol vollkommen unlöslichen Körpers blieb zurück. Er wurde durch Filtriren entfernt. Das Filtrat setzte nach dem Erkalten nur einige Krystalle unzersetzten Dicarboxäthylamarins ab. Als aber dasselbe auf ein ganz geringes Volumen abgedunstet worden war, gestand es zu einem weissen, käsigen Krystallbrei. Derselbe wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, doch musste hierbei langes und heftiges Erhitzen vermieden werden, wenn sich die Lösung in Folge eingetretener Zersetzung nicht trüben sollte. Die so erhaltenen Krystalle wurden nach dem Trocknen über Schwefelsäure zur Analyse verwandt.

I. 0,249 Grm. gaben 0,6714 Grm. CO_2 = 73,53 % C und 0,1454 Grm. H_2O = 6,44 % H.

II. 0,2267 Grm. gaben 0,6143 Grm. CO_2 = 73,89 % C und 0,1316 Grm. H_2O = 6,44 % H.

III. 0,2762 Grm. gaben bei 11° und 757 Mm. Bar. 23,5 Ccm. = 10,04 % N.

Demnach lag ein Körper vor, dessen Zusammensetzung durch die Formel

$$C_{21}H_{16}\left\{\begin{matrix}CO.N(C_2H_5)H\\CO.OC_2H_5\end{matrix}\right\}N_2$$

ausgedrückt werden kann.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{27}	= 324	= 73,47	73,53	73,89	—
H_{27}	= 27	= 6,12	6,44	6,44	—
N_3	= 42	= 9,52	—	—	10,04
O_3	= 16	= 10,88			

Folgende Gleichung veranschaulicht die Bildung dieses Körpers:

$$C_{21}H_{16}(CO.OC_2H_5)_2N_2 + NH_3 = C_{21}H_{16}\begin{vmatrix} CO.N(C_2H_5)H \\ CO.OC_2H_5 \end{vmatrix}N_2 + H_2O.$$

Derselbe löst sich ausserordentlich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in sehr kleinen, rosettenförmig verwachsenen, seideglänzenden Nadeln. Seine Lösung bläut stark rothes Lackmuspapier; mit Säure giebt er gut krystallisirende Salze.

1. Das salzsaure Salz $C_{27}H_{27}N_3O_3.HCl$ bildet stark glänzende Prismen und ist in heissem Wasser wie in heissem Alkohol leicht löslich.

0,253 Grm. gaben 0,0817 Grm. AgCl = 7,98 % Cl.
Berechnet: 7,64 „ „

2. Wird eine heisse, wässerige, mässig concentrirte Lösung dieses Salzes mit heisser Lösung von Platinchlorid vermischt, so scheidet sich beim Erkalten ein gut krystallisirtes, orangefarbiges Doppelsalz, $(C_{27}H_{27}N_3O_3.HCl)_2 + PtCl_4 + H_2O$ aus.

0,3019 Grm. verloren bei 110° 0,0043 Grm. = 1,40 % H_2O.
Berechnet: 1,37 „ „
0,2966 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,046 Grm. = 15,51 % Pt.
Berechnet: 15,29 „ „

3. Das schwefelsaure Salz setzt sich aus heisser alkoholischer Lösung beim Erkalten in ziemlich grossen Krystallen ab.

Kochende verdünnte Kalilauge greift die Base $C_{27}H_{27}N_3O$ nicht an; aber beim Kochen mit conc. Lauge tritt unter Entwickelung des Geruches nach Bittermandelöl Zersetzung ein.

Um durch Darstellung von Spaltungsprodukten Auf-

schluss über die Constitution dieses Körpers zu erhalten, wurde derselbe im geschlossenen Rohr mit starker Salzsäure einige Stunden auf 170° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres machte sich ein geringer Druck bemerkbar. Der Röhreninhalt, der durch geringe Krystallausscheidung etwas getrübt war, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und dann mit kaltem Wasser behandelt, wobei sich aller Rückstand leicht und vollständig löste. Als nun diese Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure abgedunstet wurde, ergab sich, dass durch das Erhitzen mit Salzsäure zwei neue Verbindungen gebildet worden waren. Denn es schied sich aus der noch wenig concentrirten Lösung zunächst eine kleine Menge verhältnissmässig grosser, lanzenförmiger, bräunlichgelber Krystalle aus. Obschon die geringe Quantität dieser Substanz nicht zuliess, sie genauer zu untersuchen, so wurde doch wenigstens durch das Aussehen derselben und durch ihre Löslichkeit in kaltem Wasser die Vermuthung, dass sie das salzsaure Salz der mit Salzsäure erhitzten Base sein könnte, widerlegt.

Die Hauptmenge der in kaltem Wasser gelösten Substanz konnte erst nach vollständiger Verflüchtigung des Lösungsmittels in fester Form erhalten werden und bildete dann eine weisse, unvollkommen krystallisirte Masse, welche bei längerem Verweilen im Exsiccator reichliche Mengen Salzsäure frei gab und ölig wurde.

Eine eingehende Untersuchung dieses Körpers musste zwar wegen Mangel an Material vorläufig unterbleiben, aber es konnte doch beobachtet werden, dass derselbe beim Uebergiessen mit Kalilauge stark den Geruch nach Ammoniak und nach Aethylamin entwickelte. Dieses Verhalten ist charakteristisch und verdient besondere Beachtung. Denn es ist damit wohl genugsam bewiesen, dass in dem Körper, welcher durch Erhitzen von Dicarboxäthylamarin mit Ammoniak in alkoholischer Lösung entsteht, Aethylamid resp. Carboxäthylamid enthalten ist, und dass die Zusammensetzung jenes Körpers somit durch die schon mehrfach gebrauchte Formel

$C_{21}H_{16}\begin{pmatrix}CO.N(C_2H_5)H\\CO.OC_2H_5\end{pmatrix}N_2$ (Dicarboxäthylamidamarin.)

ausgedrückt wird.

Die Hauptresultate vorliegender Untersuchung sind folgende:

Durch Einwirkung von Säurechloriden auf Amarin in ätherischer Lösung findet einfache Addition der reagirenden Substanzen statt; es entstehen sog. moleculare Verbindungen von geringer Beständigkeit.

Aus einer alkoholischen Lösung von Acetylchlorid-Amarin scheidet sich indifferentes Diacetylamarin ab.

Benzoylchlorid giebt mit Amarin in alkoholischer Lösung Oxäthylbenzoylamarin.

Chlorkohlensäureäther setzt sich mit Amarin in alkoholischer Lösung um zu Dicarboxäthylamarin, welches sich durch Erhitzen mit Ammoniak in alkoholischer Lösung in eine Base, Dicarboxäthylamidamarin, verwandelt.

Drei der hier aufgeführten Derivate sind solche, welche durch Substitution von zwei Wasserstoffatomen des Amarins entstanden sind und sich demnach dem Dimethylamarin Borodin's anreihen. Um diese Thatsachen bei Aufstellung einer Formel für das Amarin zum Ausdruck zu bringen, würde es nicht zutreffend sein, einfach nur nach der empirischen Formel und dem Entstehungsprocesse dasselbe als tertiäres Diamin:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5.CH''\\C_6H_5.CH''\\C_6H_5.CH''\end{matrix}\right\}N_2 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}C_6H_5CH{=}N\\C_6H_5CH{=}N\end{matrix}\!\!>\!C_6H_5.CH$$

zu bezeichnen; schon in dem Berichte über die Darstellung des Dimethylamarins von Borodine[1]) wird eine Formel,

$$N\left\{\begin{matrix}N(C_7H_5)_3H\\H\\H\end{matrix}\right.,$$

aufgestellt, welche ausdrücken soll, dass das Amarin als

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 110, 84.

Ammoniak zu betrachten sei, in welchem 1 At. Wasserstoff durch ein selbst wieder substituirtes Ammoniumatom substituirt ist, und dass 2 At. Wasserstoff im Amarin leichter substituirbar seien als das dritte. Diese Auffassung musste aber weichen, als es demselben Forscher gelang, ein Nitrosoamarin[1]) darzustellen, also eine Verwandlungsweise zu beobachten, die vielen secundären Ammoniakderivaten eigen ist. Borodine sagt: „Ist Amarin Amidbase, so muss es Diazoderivate oder deren Abkömmlinge geben; ist Amarin Imidbase, so ist die Bildung eines Nitrosoamarins vorauszusehen, in welchem die den Wasserstoff im Imid vertretende, nur lose durch Stickstoff gebundene Nitrosogruppe leicht in Stickstoffoxydform ausscheidbar und durch Wasserstoff, unter Rückbildung des Amarins wieder ersetzbar sein muss."

War somit erwiesen, dass das Amarin ein Imid enthält, so lag es zwar nahe, von dem zweiten, leicht vertretbaren Wasserstoffatome des Amarins anzunehmen, dass es auch einem Imid angehört; aber weitere Untersuchungen, und auch die vorliegende, zeigten, dass letztere Annahme anfechtbar ist.

Fischer und Troschke[2]) gelang es, das Amarin durch gemässigte Oxydation — Entziehung von 2 H — in Lophin und letzteres weiter durch stärkere Oxydation in Benzamid und Dibenzamid überzuführen. Sie begründen damit die Annahme, dass das Lophin resp. Amarin keine diphenylartige Bindung, sondern drei intakte Phenylradicale enthält, und dass zwei Kohlenstoffatome mit einander, ähnlich wie im Dibenzyl oder Stilben verkettet sein müssen.

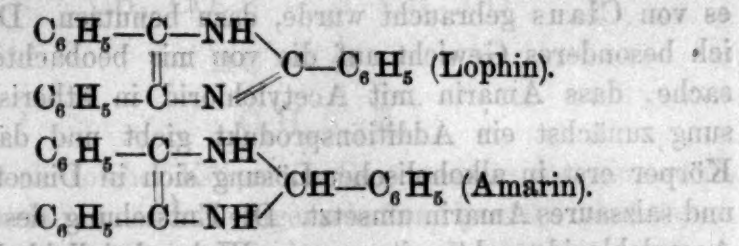
Ein weiterer wichtiger Beitrag zur Erforschung der Constitution des Amarins wurde von Fr. R. Japp und H. H. Robinson[3]) geliefert, indem sie eine Synthese des Lophins ausführten.

Sie erhielten aus Paraoxybenzaldehyd, Ammoniak und Benzil ein Paraoxylophin, welches durch Destilliren mit

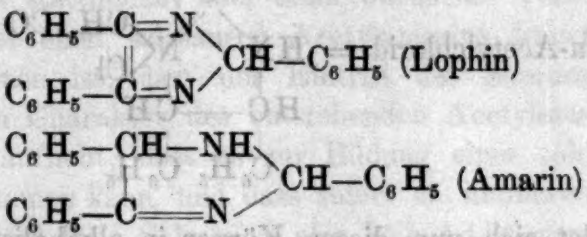
---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 933.
[2]) Das. 1880, S. 706.
[3]) Das. 1882, S. 1268.

Zinkstaub in Lophin umgewandelt wird. Sie bezeichnen deshalb die Zusammensetzung des Lophins und Amarins mit den Formeln:



Diesen Formeln werden von Br. Radziscewsky[1]) andere gegenübergestellt. Derselbe hat beobachtet, dass Kyanphenin unter Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi Ammoniak und Lophin liefert und ist deshalb der Meinung, dass dem Lophin und Amarin die Formeln:



zukommen.

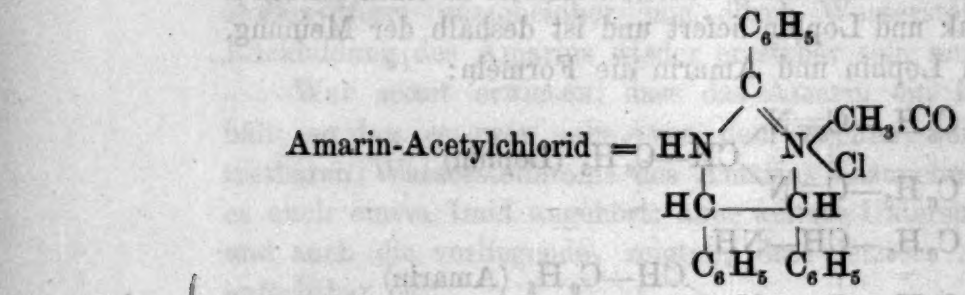
R. Japp[2]) vertheidigt seine oben angeführte Ansicht und als entscheidend für die Richtigkeit seiner Lophinformel (und also auch der Amarinformel) hält er wohl mit Recht die von ihm experimentell nachgewiesene Bildung von Benzoësäure durch Erhitzen von Lophin mit Jodwasserstoffsäure. Fände sich nach Radziscewsky ein Benzaldehydrest im Lophin, so müsse bei diesem Process Benzaldehyd und weiterhin Toluol entstanden sein.

Endlich hat auch Claus[3]) in seinem neuesten Berichte über Untersuchungen, welche die Einwirkung von Alkylhalogenverbindungen auf Amarin betreffen, eine Formel für diesen Körper aufgestellt.

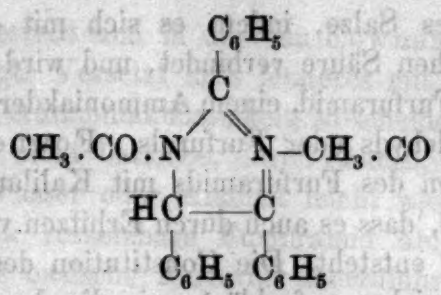
---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1882, S. 1493.
[2]) Das. S. 2410.
[3]) Das. 1882, S. 2826.

Versucht man nun auf Grund der Resultate meiner Untersuchungen eine Formel als Ausdruck für die Struktur des Amarins zu gewinnen, so lässt sich dasselbe Schema, wie es von Claus gebraucht wurde, dazu benutzen. Dabei lege ich besonderes Gewicht auf die von mir beobachtete Thatsache, dass Amarin mit Acetylchlorid in ätherischer Lösung zunächst ein Additionsprodukt giebt und dass dieser Körper erst in alkoholischer Lösung sich in Diacetylamarin und salzsaures Amarin umsetzt. Die Entstehung des Amarin-Acetylchlorids geht mit grosser Wahrscheinlichkeit so vor sich, dass eins der im Amarin dreiwerthigen Stickstoffatome fünfwerthig wird:



Befindet sich nun dieser Körper in alkoholischer Lösung, so tritt unter Betheiligung von je zwei Molekülen eine Umsetzung ein, welche wahrscheinlich mit derjenigen, wie sie von Claus für die Bildung des Dimethylamarins angenommen wird, grosse Aehnlichkeit besitzt, und welche etwa folgendermaassen verläuft. Das Chloratom des einen Moleküls tritt in Verbindung mit dem benachbarten Wasserstoffatom als Salzsäure aus, welche sich mit dem durch Zerfall des zweiten Mol. Amarin-Acetylchlorid frei werdenden Amarin zu salzsaurem Amarin vereinigt. Gleichzeitig bemächtigt sich das Chloratom aus dem zweiten Amarin-Acetylchloridmolekül des Wasserstoffs des Imids im ersten Molekül, während nun das eben auch aus dem zweiten Molekül frei werdende Acidoxyl dieses Wasserstoffatom substituirt. Der Zusammensetzung des Diacetylamarins entspräche dann die Formel:



Dass ein solcher Körper im Gegensatz zu dem Dimethylamarin keine basischen Eigenschaften besitzt, wird durch den Eintritt der Säureradicale genügend erklärt.

Die Bildung des Amarin-Acetylchlorids veranlasst mich nun auch, mich gegen die Annahme der Japp'schen Amarinformel zu entscheiden. Letztere weist zwei Imide auf; es müsste also die Anlagerung des Säurechlorids an einer derselben stattfinden, aber dann würde die Verbindung den Charakter eines salzsauren Acetylamarins tragen, während anzunehmen ist, dass der Eintritt des Säureradicals den basischen Charakter des entstehenden Acetylamarins schon so weit aufhebt, dass es zur Bildung eines solchen Salzes nicht kommen kann, und dass sofort ein indifferentes Acetylamarin und freie Salzsäure, also kein Additionsprodukt entstehen würde.

II. Derivate des Furfurins.

Ein Körper, welcher mit dem Amarin in Bezug auf Bildungsweise und Eigenschaften sehr viel Uebereinstimmendes aufweist, ist das Furfurin, und es lag nahe, zu untersuchen, welches Verhalten dasselbe zeigt, wenn es der Einwirkung derselben Reagentien und unter denselben Bedingungen unterworfen wird, wie dies bei den mitgetheilten Versuchen über Amarin geschah.

Indem ich nun meine Untersuchungen mit dem Furfurin fortsetzte, hoffte ich zugleich, durch aufzufindende analoge Reactionen weitere, wenn auch nur indirecte Bestätigungen des über das Amarin Mitgetheilten zu gewinnen.

Das Furfurin hat die empirische Formel $C_{15}H_{12}O_3N_2$, besitzt wie das Amarin ziemlich stark basische Eigenschaften,

bildet wie jenes Salze, indem es sich mit einem Molekül einer einbasischen Säure verbindet, und wird gewonnen aus dem isomeren Furfuramid, einem Ammoniakderivat des Brenzschleimsäurealdehyds oder Furfurols. Fownes[1]) entdeckte es beim Kochen des Furfuramids mit Kalilauge, und Bertagnini[2]) fand, dass es auch durch Erhitzen von Furfuramid auf 110°—120° entsteht. Die Constitution des Furfurins ist eben so wenig sicher aufgeklärt, wie die des Amarins, und von Ableitungsprodukten sind nur wenige bekannt. Am bemerkenswerthesten ist das von Schiff[3]) durch gelindes Erwärmen von Furfurin mit Essigsäureanhydrid dargestellte Monoacetylfurfurin, $(C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_3N_2)$, eine weisse krystallinische Masse, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Eisessig.[4]) Dasselbe ist indifferent, bräunt sich bei 240°, schmilzt bei ca. 250° unter vollständiger Zersetzung und konnte in ein wenig beständiges Hexabromfurfurin, $C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_3N_2 . Br_6$, übergeführt werden. Auch das von Davidson[5]) durch Erhitzen von Jodäthyl mit Furfurin gewonnene Jodwasserstoff-Aethylfurfurin hat besonderes Interesse. Es konnte daraus durch Silberoxyd Aethylfurfurin abgeschieden werden. Dasselbe war zwar syrupartig, lieferte aber krystallisirbares Platindoppelsalz. Auch die Darstellung der entsprechenden Amylverbindungen gelang.

Somit scheint das Furfurin nur ein leichter vertretbares Wasserstoffatom zu besitzen, und ich will schon hier bemerken, dass diese Annahme durch die Bildung einiger der von mir dargestellten Substitutionsprodukte des Furfurins Unterstützung findet.

Zur Gewinnung des Furfurins habe ich zunächst durch Destilliren von Weizenkleie mit verdünnter Schwefelsäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. 54, 52.
[2]) Das. 88, 128.
[3]) Ber. Berl. chem. Ges. 1877, S. 1188.
[4]) Derselbe Körper wurde, wie weiter unten erwähnt, von mir auf anderem Wege gewonnen.
[5]) Pharm. Centralbl. 1855, S. 851.

Furfurol dargestellt und in der von Fownes[1]) angegebenen Weise gereinigt. Versetzt man letzteres mit der mehrfachen Menge starker Ammoniakflüssigkeit, so scheidet sich in kurzer Zeit das noch nicht basische, durch Säuren, ja schon durch Kochen mit Wasser oder Alkohol leicht wieder in Furfurol und Ammoniak zersetzbare Furfuramid ab. Um dasselbe in das isomere basische Furfurin überzuführen, schlug ich zuerst das von Bertagnini[1]) angegebene Verfahren ein, indem ich die trockene Substanz auf 110°—120° erhitzte. Während aber bei der Darstellung des Amarins durch ein ganz gleiches Verfahren leicht ein reines Produkt und in reichlicher Menge erhalten wird, trat hier rasch eine sehr starke Bräunung, fast Schwärzung der Substanz ein und bei der Entfärbung und weiteren Reinigung zeigte sich, dass die Ausbeute kaum 10% der zu erwartenden Menge betrug.

Viel bessere Resultate lieferte die von Fownes[1]) angewandte ursprüngliche Darstellungsweise. Kocht man Furfuramid 10—15 Minuten lang in sehr verdünnter Kalilauge, so findet man nach dem Erkalten am Boden des Gefässes theils zu einem Kuchen erstarrt, theils in feinen Nadeln das nur wenig gebräunte Furfurin. Wird dasselbe nach dem Auswaschen in einer kochenden, verdünnten Lösung von Oxalsäure, welche diese Säure im grossen Ueberschuss enthält, aufgelöst, durch Thierkohle vollständig entfärbt und heiss filtrirt, so setzt sich beim Erkalten saures oxalsaures Furfurin gut krystallisirt ab. Dieses wird in der 90- bis 100fachen Menge siedendem Wasser aufgelöst und die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, worauf sich das Furfurin in ziemlich langen, feinen, weissen Nadeln absetzt.

Fownes giebt an, dass Furfurin unter 100° schmilzt; ich fand in Uebereinstimmung mit Schiff's Angabe, dass sein Schmelzpunkt bei 116° liegt.

I. Einwirkung von Acetylchlorid auf Furfurin.

Eine Lösung von Furfurin in absolutem Aether wurde mit so viel Acetylchlorid vermischt, als dem Verhältniss von

[1]) A. a. O.

zwei Mol. Furfurin zu einem Mol. Acetylchlorid entsprach. Sofort entstand eine weisse Trübung und bald darauf eine klare Abscheidung weisser Flocken, bestehend aus mikroskopisch kleinen Nädelchen. Dieselben wurden bald abfiltrirt und mit Aether gewaschen. Es war nöthig, sie sofort noch feucht unter den Exsiccator zu bringen, weil sie sonst beim Verdunsten des Aethers an der Luft in der niedergeschlagenen Feuchtigkeit zum Theil zerflossen, klebrig und bräunlich wurden. Nach dem Trocknen hielt sich der Körper unverändert, abgesehen davon, dass er durch Einwirkung des Lichtes nach und nach etwas gebräunt wurde. Er erwies sich chlorhaltig und löste sich ausserordentlich leicht in Alkohol (bis auf kleine Mengen des sich schon im ersten Stadium des Processes mit bildenden, weiter unten zu beschreibenden Körpers) mit schwach gelblicher Farbe, welche sehr bald kräftig grün wurde. Aus dieser Lösung konnte derselbe nur schlecht krystallisirt erhalten werden, und auch nur beim Abdunsten auf ein ganz geringes Volumen. Versetzt man aber die alkoholische Lösung mit einer genügenden Menge Aether, so wird sie sofort milchig trübe, und nach 10—15 Minuten scheiden sich daraus schön weisse, glänzende, büschelförmig verwachsene Nadeln aus, welche, wenn sie sofort abfiltrirt wurden, weiss blieben, dagegen schmutzig grün aussahen, wenn sie längere Zeit mit der ätherisch-alkoholischen Mutterlauge in Berührung blieben. Auch durch Luft und Licht wurden sie etwas gebräunt. Die Analysen ergaben, dass dieser Körper aus salzsaurem Furfurin bestand.

0,56 Grm. Subst. verloren durch Trocknen bei 100°—110° 0,031 Grm. H_2O = 5,54 %.

0,1988 Grm. gaben 0,079 Grm. AgCl = 10,94 % Cl.

	Berechnet	Gefunden.
für $C_{15}H_{12}O_3N_2 . HCl + H_2O$.		
H_2O	= 5,58	5,54
Cl	= 11,66	10,94

Das ätherische Filtrat, von welchem das salzsaure Furfurin getrennt worden war, setzte nach längerem Stehen einen zweiten weissen, pulverigen Körper ab. Derselbe löste

sich nicht in Wasser, fast nicht in kaltem, leichter in siedendem Alkohol und schied sich daraus in kleinen, kurzen, glänzenden Krystallen ab. Auch heisser Eisessig nimmt den Körper sehr leicht auf und beim Erkalten oder beim Eingiessen der Lösung in Wasser entstehen weisse Flocken, die unter dem Mikroskop als ein Haufwerk kleiner, concentrisch verwachsener Nadeln erkannt wurden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Substanz erst im Exsiccator und dann bei 110° getrocknet, wobei sie Nichts an Gewicht verlor. Sie war luft- und lichtbeständig und chlorfrei. Wird sie im Capillarröhrchen erhitzt, so beobachtet man, dass bei 248° zunächst Schmelzung, aber dann unter starker Bräunung rasch Zersetzung eintritt. Eine Verbindung mit Säuren oder Basen konnte nicht erhalten werden, die Substanz ist vollkommen indifferent.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

I. 0,2254 Grm. gaben 0,5397 Grm. CO_2 = 65,29 % C und 0,0973 Grm. H_2O = 4,79 % H.

II. 0,1975 Grm. gaben 0,4722 Grm. CO_2 = 65,19 % C und 0,0861 Grm. H_2O = 4,84 % H.

III. 0,1767 Grm. gaben bei 10° und 747 Mm. Bar. 13,5 Ccm. = 9,29 % N.

Diese Zahlen weisen darauf hin, dass der Körper Monoacetylfurfurin ($C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_3N_2$) ist und dass sein Bildungsprocess im Sinne folgender Gleichung verlief:

$$2(C_{15}H_{12}O_3N_2) + CH_3.COCl = C_{15}H_{11}(C_2H_3O)O_3N_2 + C_{15}H_{12}O_3N_2.HCl.$$

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{17}	204	65,80	65,29	65,19	—
H_{14}	14	4,51	4,79	4,84	—
O_4	64	20,66	—	—	—
N_2	28	9,03	—	—	9,29
	310				

Dieser Körper gleicht in allen seinen Eigenschaften ganz dem schon erwähnten, von Schiff durch Erhitzen von Furfurin mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Monoacetylfurfurin.

Bei wiederholter Darstellung dieses Körpers löste sich der Niederschlag, welcher durch Versetzen einer ätherischen Furfurinlösung mit Acetylchlorid und darauf folgendem Abdunsten des Aethers erhalten wird, und von welchem man annehmen könnte, dass er das Monoacetylfurfurin fertig gebildet, nur gemischt mit salzsaurem Amarin enthalte, ziemlich leicht in kaltem Alkohol. Dies erklärt sich wohl nicht blos durch dessen mehr amorphe Beschaffenheit, sondern man ist wohl berechtigt, zu vermuthen, dass diese grössere Löslichkeit dadurch bedingt ist, dass, wie bei dem Amarin, zunächst eine sog. moleculare Verbindung des Furfurins mit Acetylchlorid entstanden ist, welche aber in alkoholischer Lösung wenig Beständigkeit besitzt und in Monoacetylfurfurin und salzsaures Furfurin zerfällt. Diese Vermuthung wird auch dadurch unterstützt, dass dann, wenn man die kalt sich rasch bildende Lösung des ursprünglichen Niederschlages erhitzt und erkalten lässt, sich nun das weniger leicht lösliche Produkt der Umsetzung (Monoacetylfurfurin) abscheidet.

II. Einwirkung von Benzoylchlorid auf Furfurin.

1. In ätherischer Lösung.

Versetzt man eine Lösung von Furfurin in absolutem Aether mit der berechneten Menge Benzoylchlorid, so bleibt die Flüssigkeit einige Minuten klar, aber dann beginnt eine Trübung durch Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages, der sich bei wiederholtem Umschütteln klar absetzt, bis nach ca. einer Stunde der Process beendet ist. Nach dem Abdestilliren des Aethers löste sich der Niederschlag in kaltem Alkohol zum grösseren Theil auf; als aber erwärmt wurde, um den Rest auch in Lösung zu bringen, trat fast plötzlich Ausscheidung eines Körpers ein, der auch beim Kochen sich nur äusserst wenig löste.

Auf Grund dieser auffallenden Erscheinung glaube ich bestimmt annehmen zu dürfen, dass sich auch diesmal ursprünglich eine lose, moleculare Verbindung von Furfurin mit Säurechlorid gebildet hat, und dass diese, in kaltem Alkohol unzersetzt löslich, beim Erwärmen sich in salzsaures Furfurin und den schwer löslichen Körper umsetzt.

Der letztere wurde nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Alkohol ausgewaschen. Im Filtrat fand sich das salzsaure Furfurin, welches durch Ueberschichten mit Aether gefällt wurde.

Der in Alkohol äusserst wenig lösliche Körper wird von Aether und Wasser gar nicht aufgenommen, ist aber durch Chloroform oder Eisessig beim Kochen ziemlich leicht in Lösung zu bringen. Aus einer Lösung in Eisessig erhält man ihn beim Erkalten oder beim Eingiessen der Lösung in Wasser in mikroskopisch kleinen, zu kugeligen Aggregaten verwachsenen Nädelchen. Mit Säuren oder Basen geht er keine Verbindungen ein. Er schmilzt bei ca. 290° unter Bräunung und lässt sich in kleinen Portionen anscheinend unzersetzt sublimiren. In ganz trocknem, etwas erwärmten Zustand wird er sehr leicht elektrisch. — Chlor fand sich darin nicht.

I. 0,2136 Grm. der bei 110° getrockneten Substanz gaben 0,5338 Grm. CO_2 = 68,15 % C und 0,0984 Grm. H_2O = 5,11 % H.

II. 0,3731 Grm. gaben 0,9292 Grm. CO_2 = 67,91 % C und 0,1637 Grm. H_2O = 4,87 % H.

III. 0,2467 Grm. gaben bei 26° und 759 Mm. Bar. 15,5 Ccm. = 6,96 % N.

Diese Zahlen stimmen nicht mit der procentualen Zusammensetzung eines Monobenzoylfurfurins (berechn. C = 70,09 %), wie ich es erwartet hatte, kommen aber den Procentzahlen eines Körpers von der Zusammensetzung:

$$C_{15}H_{11}\begin{pmatrix} C_6H_5CO \\ OC_2H_5 \end{pmatrix}O_3N_2$$

etwas näher.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{24}	288	69,23	68,15	67,91	—
H_{21}	21	4,80	5,11	4,87	—
O_5	80	19,24	—	—	—
N_2	28	6,73	—	—	6,96

Dass der Kohlenstoffgehalt so niedrig gefunden wurde, erklärt sich vielleicht dadurch, dass die Substanz sehr schwer verbrennlich war.

2. In alkoholischer Lösung.

Eine Lösung von Furfurin in Alkohol blieb nach dem Vermischen mit Benzoylchlorid klar und auch nach wochenlangem Stehen trat keine sichtbare Veränderung ein. Um eine Ausscheidung zu veranlassen, ohne das Lösungsmittel abzudunsten und zu erwärmen, wurde die Lösung mit Aether überschichtet. Aus der so entstandenen milchigen Trübung setzten sich nicht, wie erwartet, feine lange Nadeln von salzsaurem Furfurin, sondern ziemlich grosse, dicke und glasglänzende Krystalle ab, und es war mir von besonderem Interesse, dieselben chlorhaltig zu finden. Leider ergaben die mit dem Körper ausgeführten Elementaranalysen keine nur einigermaassen übereinstimmende Zahlen, und ich muss es deshalb unterlassen, eine Meinung über die Zusammensetzung desselben auszusprechen, werde aber die Untersuchung desselben fortsetzen und hoffe, bald an einem anderen Orte darüber Weiteres mittheilen zu können.

III. Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Furfurin.

Vermischt man eine Lösung von Furfurin in absolutem Aether mit so viel Chlorkohlensäureäther, dass auf 2 Mol. des ersteren 1 Mol. des letzteren kommt, so setzt sich bald ein deutlich krystallinischer, weisser Niederschlag ab. Derselbe wurde nach dem Abdunsten des Aethers in heissem Alkohol gelöst. Aus der Lösung krystallisirte beim Erkalten ein chlorfreier Körper in harten, glänzenden Prismen, während die Mutterlauge salzsaures Furfurin enthielt. Der chlorfreie Körper, welcher sich ganz wenig in Wasser, nicht in Aether löste, wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und zuletzt bei 100° getrocknet, wobei er Nichts verlor. Er schmolz bei 124° ohne Zersetzung unter ganz schwacher Bräunung. Verdünnte Säure und Alkalien liessen ihn unverändert.

I. 0,2746 Grm. gaben 0,6340 Grm. CO_2 = 62,96 % C und 0,1273 Grm. H_2O = 5,15 % H.

II. 0,2364 Grm. gaben 0,5487 Grm. CO_2 = 63,29 % C und 0,1061 Grm. H_2O = 4,99 % H.

III. 0,5192 Grm. gaben bei 26° und 748 Mm. Bar. 39,0 Ccm. = 8,11 % N.

Aus diesen Zahlen lässt sich die Formel

$$C_{15}H_{11}(CO.OC_2H_5)O_3N_2$$

ableiten.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C_{18}	216	63,53	62,95	63,29	—
H_{16}	16	4,70	5,15	4,99	—
O_5	80	23,75	—	—	—
N_2	28	8,02	—	—	8,11
	340				

Der analysirte Körper ist also Carboxäthylfurfurin und seine Bildung lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$2(C_{15}H_{12}O_3N_2) + CO.Cl.OC_2H_5 = C_{15}H_{11}(CO.OC_2H_5)O_3N_2 + C_{15}H_{12}O_3N_2.HCl.$$

Aus der vorliegenden Untersuchung über das Furfurin ergiebt sich folgendes Hauptresultat: das Furfurin geht wie das Amarin mit Säurechloriden moleculare, leicht zersetzbare Verbindungen ein, aber nur ein Wasserstoffatom desselben ist durch Säureradicale leicht substituirbar. Das letztere Ergebniss ist im Hinblick auf das Verhalten des sonst so ähnlichen Amarins überraschend, und zwar um so mehr, als es Ramsay[1]) gelungen ist, zwei Wasserstoffatome des Furfurins durch Methyl zu ersetzen. Aber ich glaube, der Widerspruch löst sich, wenn man bedenkt, dass das Furfurin sauerstoffhaltig ist. Schon darin kann die Ursache liegen, dass das Furfurin ein stark negatives Radical nur einmal, Alkyl aber zweimal aufzunehmen vermag. Erwägt man nun, dass das Furfurin, abgesehen von seiner Entstehungsweise, dem Amarin nicht blos in Bezug auf die Bildung eines Nitrosoderivates[2]), sondern auch in Hinsicht auf die beobachtete Addition von Säurechloriden gleicht, so hat

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 1836.

[2]) Schiff, Ber. Berl. chem. Ges. 1878, S. 1250.

man wohl Grund genug zur Annahme, dass seine Constitution der des Amarins auf's Genaueste entspricht.

Leipzig, Kolbe's Laboratorium, 1882.[1])

Antimontrisulfid in wässeriger Lösung;

von

H. Schulze.

In einer früheren Arbeit[2]) ist von mir nachgewiesen, dass Arsentrisulfid gleich den Hydraten des Eisenoxydes, der Thonerde, der Kieselsäure etc. nicht nur in dem gewöhnlichen unlöslichen Zustande, sondern auch in löslicher Form aufzutreten vermag. Dieses lösliche, aber auch nur in Lösung bekannte und in derselben als Colloidsubstanz befindliche Schwefelarsen lässt sich sehr leicht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige von fremden Stoffen freie Lösung der arsenigen Säure erhalten. Der nahe liegende Versuch, auf analoge Weise colloid gelöstes Antimontrisulfid herzustellen, ergab zwar insofern ein günstiges Resultat, als er die Vermuthung der Existenz einer löslichen Modification des Schwefelantimons befestigte, war jedoch deshalb nicht recht befriedigend, weil die erhaltenen Lösungen nur sehr geringe Mengen des Sulfides enthielten. Ist doch dieser Gehalt abhängig von der Menge des gelösten Antimonoxydes, welches sich in reinem Wasser nur höchst spärlich auflöst. Ohne auf diese Löslichkeit, welche gelegentlich der folgenden Untersuchungen quantitativ bestimmt wurde, bereits hier näher einzugehen, will ich nur erwähnen, dass mit Antimonoxyd gesättigtes Wasser beim Behandeln mit gasförmigem Schwefelwasserstoff eine schwach gelbliche Farbe annimmt, die schon nach Eintritt weniger Blasen des Gases

[1]) Vorstehende Arbeit ist in meinem Laboratorium ausgeführt, und bin ich ihrer Ausführung mit Interesse gefolgt. Dieses Interesse ist indess nicht so weit gegangen, dass ich den inhaltlosen Strukturformelbildern, welche auf S. 309, 310 u. 311 stehen, beipflichte. H. K.

[2]) Dies. Journ. [2] 25 (Jahrg. 1882) S. 431.

das Maximum der Intensität erreicht. Zusatz einer Alaunlösung bewirkt Opalisiren und nach längerem Stehen das Absitzen weniger rother Flocken von Antimontrisulfid. Der zur Erlangung concentrirter Schwefelarsenlösungen eingeschlagene Weg, welcher darin bestand, dass eine wässrige Arsenigsäurelösung abwechselnd mit Schwefelwasserstoff und mit neuen Mengen arseniger Säure beladen wurde, erwies sich zur Herstellung stärkerer Antimontrisulfidlösungen als viel zu mühselig und schliesslich als ganz entbehrlich, da der Zufall lehrte, in welch' anderer Richtung sich die gesuchten concentrirteren Flüssigkeiten mit weit grösserer Leichtigkeit erhalten lassen.

Obwohl keine Notiz in den Annalen unserer Wissenschaft darauf hindeutet, so wäre es doch wunderbar, wenn nicht auch andere Chemiker bereits die Beobachtung gemacht hätten, dass Brechweinsteinlösungen bei dem Versuche, sie mit Schwefelwasserstoff auszufällen, manchmal keinen Niederschlag geben, sondern sich nur tief roth färben. Die Analogie dieser Erscheinung mit der Gelbfärbung reiner Lösungen von arseniger Säure liess sofort die Vermuthung entstehen, dass hier Schwefelantimon in gelöster Form vorliege. Fast zur Gewissheit aber wurde die Vermuthung, als auf Zusatz der Lösung eines indifferenten Salzes (von Magnesiumsulfat) sofortige Abscheidung des Trisulfides in gewöhnlicher Gestalt eintrat. Die tiefrothen Lösungen enthalten nun in der That Antimontrisulfid als Colloidsubstanz gelöst, wie vorgreifend bemerkt sein möge, um die weiteren Erörterungen zu erleichtern.

Zunächst galt es die Bedingungen festzustellen, unter denen Brechweinsteinlösungen durch Schwefelwasserstoff nur gefärbt, nicht aber gefällt werden. Die mittelbare Ursache des verschiedenen Verhaltens konnte, da es sich um reine von fremden Stoffen freie Lösungen handelte, nur in den relativen Quantitäten des gelösten Salzes, d. h. in der verschiedenen Concentration gesucht und gefunden werden. Die demgemäss mit Flüssigkeiten verschiedenen Gehaltes systematisch angestellten Versuche, bei denen gasförmiger Schwefelwasserstoff verwendet wurde, führten zu folgenden Ergebnissen.

Lösungen, die im Liter mindestens 16—17 Grm. Brechweinstein enthalten, deren Concentration also nicht stärker als 1:60 ist, lassen beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff alles Antimon als unlösliches Sulfür ausfallen. Die etwas verdünntere Lösung von der Concentration 1:80 verhält sich schon wesentlich anders; beim Eintritt der ersten Gasblasen zeigt sich Gelb- und alsbald Rothfärbung; weitere Zufuhr von Schwefelwasserstoff bewirkt Fällung von Schwefelantimon, nach dessen Absitzen die überstehende klare Flüssigkeit rothgelb gefärbt erscheint. Aehnlich verhalten sich noch stärker verdünnte Brechweinsteinlösungen; nur ist bemerkenswerth, dass die Fällung um so später und spärlicher eintritt, und dass die geklärte Flüssigkeit um so intensiver gefärbt ist, je weiter die Verdünnung fortgeschritten. In Lösungen von der Concentration 1:200 an entstehen überhaupt keine Fällungen mehr; sie bleiben auch bei völliger Sättigung mit Schwefelwasserstoff klar, färben sich jedoch tief roth. Im auffallenden Lichte erscheinen sie stark getrübt und theilen demnach mit den Schwefelarsenlösungen die Eigenschaft, stark zu fluoresciren. Während also concentrirtere Brechweinsteinlösungen durch Schwefelwasserstoff vollständig ausgefällt werden, bleibt bei verdünnteren ein Theil des Antimonsulfüres gelöst; bei solchen aber, die weniger als 5 Grm. des Salzes im Liter enthalten, erfolgt gar keine Fällung mehr, das entstehende Trisulfid bleibt vielmehr vollständig gelöst. Sehr erklärlich ist nach alledem auch, dass manche der Lösungen, aus denen durch gasförmigen Schwefelwasserstoff unlösliches Sulfür abgeschieden wird, auf Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser nur Farbwandlung erleiden, weil dieses gleichzeitig verdünnend wirkt.

Ein analoges Verhalten zeigen die Lösungen anderer Antimonoxydsalze, welche alle von mehr oder minder weit gehender Verdünnung an nicht mehr gefällt, sondern nur gefärbt werden. Zu näherem Studium erschienen die Lösungen des weinsauren Antimonoxydes aus später zu erörternden Gründen besonders geeignet. Während frisch gefälltes wie auch bei niederer Temperatur getrocknetes Antimonoxydhydrat durch Weinsäure leicht gelöst werden kann, erfordert

das durch Sublimation wasserfrei und chemisch rein erhaltene Antimonoxyd zu seiner Auflösung sehr anhaltendes Digeriren mit überschüssiger Weinsäure, sodass sich eine Lösung nicht in stöchiometrischem Verhältniss herstellen lässt. Die zu den folgenden Versuchen dienende Flüssigkeit enthielt im Liter 4,30 Grm. Antimonoxyd nebst dem dreifachen Quantum Weinsäure. Der Antimonoxydgehalt war so bemessen, dass bei vollständigem Uebergang des Oxydes in das Sulfid der Liter Lösung 5,0 Grm. Antimontrisulfid enthalten musste, die zu erwartende Sulfidlösung demnach eine Concentration von 1:200 besass. Wird nun die weinsaure Antimonoxydlösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so entsteht eine sehr tief rothe, beinahe blutroth zu nennende Flüssigkeit, die im durchfallenden Lichte vollkommen klar ist, im auffallenden aber undurchsichtig braunroth erscheint. Aus der ursprünglichen Antimonoxydlösung wurden alsdann durch entsprechende Verdünnung andere Lösungen von geringerem aber bekanntem Gehalte bereitet und ebenfalls mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Im Laufe dieser Versuche ergab sich zunächst das bemerkenswerthe Factum, dass die direct bereitete Sulfidlösung von der Concentration 1:300 in ihrem Aeusseren der aus der 1:200 lösung durch Verdünnung mit dem halben Volumen Wasser erhaltenen nicht völlig gleicht. Erstere ist etwas weniger tief gefärbt, fluorescirt minder stark und zeigt im reflectirten Lichte ein reineres Roth als letztere. Doch gilt die auch für die Schwefelarsenlösungen gefundene Regel, dass die durch Verdünnung concentrirter Lösungen erhaltenen Flüssigkeiten mit den direct bereiteten Lösungen gleichen Concentrationsgrades nicht identisch sind, nur für die Schwefelantimonlösungen von höheren Gehalten. Eine Lösung von der Concentration 1:400 giebt beim Verdünnen auf 1:600 und 1:800 Flüssigkeiten von ganz derselben Beschaffenheit, wie direct bereitete gleichen Gehaltes.

In dünnen Schichten lassen diese verhältnissmässig concentrirten Lösungen deutlich erkennen, das ihr Roth stark mit Gelb vermischt ist, und dasselbe zeigt sich auch, wenn man sie verdünnt. Je mehr der Gehalt der Antimonsulfürlösungen sinkt, um so mehr schwindet die Fluorescenz und

um so mehr wandelt sich die im durchfallenden Lichte zu beobachtende Farbe in hellere Töne, bei denen das Gelb mehr und mehr hervortritt. Bei der Schwierigkeit, Farben und ihre Uebergänge durch Worte präcis zu schildern, mögen die folgenden Angaben nur ein ungefähr richtiges Bild vom Aussehen der Lösungen verschiedenen Gehaltes liefern. So ist die im Literkolben zu beobachtende Färbung einer Trisulfidlösung von der Concentration:

1:400	etwa himbeerroth.
1:600	satt gelbroth.
1:1000	gelbroth, auch im Reagensglas noch als gelb erscheinend.
1:10000	gelb, verdünntem Eisenchlorid ähnlich und noch schwach fluorescirend; im Reagensglase licht weingelb.
1:100000	sehr licht weingelb; im Reagensglas ist die Färbung beim Längsdurchsehen noch sehr deutlich erkennbar.
1:1000000	nur noch im Literkolben als gelb erkennbar.

Die Schwefelantimonlösungen sind also auch bei starken Verdünnungen noch recht intensiv gefärbt, intensiver noch als die früher beschriebenen Lösungen des colloiden Schwefelarsens.

Da das Auge die Abstufungen dieser Farben auch bei relativ kleinen Differenzen im Gehalte noch ziemlich sicher zu unterscheiden vermag, so lag der Gedanke nahe, die Bestimmung der höchst geringen Löslichkeit des Antimonoxydes in reinem Wasser derart zu versuchen, dass die mit dem Oxyde gesättigte Flüssigkeit mit gasförmigem Schwefelwasserstoff behandelt und alsdann mit Sulfidlösungen bekannten Gehaltes colorimetrisch verglichen wurde. Zu dem Zwecke wurde sublimirtes Antimonoxyd fein zerrieben und in siedendes Wasser eingetragen, zeitweilig aber ein Pröbchen abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Schon nach etwa halbstündigem Sieden nahm die bei dieser Prüfung entstehende Trisulfidfärbung nicht mehr an Intensität zu, so dass nun das Wasser als mit Antimonoxyd gesättigt angesehen werden durfte. Nunmehr wurde ein Theil der kochen-

den Flüssigkeit rasch filtrirt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, der Rest aber der Abkühlung überlassen und anderen Tages in gleicher Weise behandelt. Die Farbenvergleichung ergab eine Uebereinstimmung der

bei 100° gesättigten Lösung mit einer solchen von der Concentration 1:55000
bei 15° gesättigten Lösung mit einer solchen von der Concentration 1: 8900

woraus hervorgeht, dass sich 1 Theil Antimonoxyd in 64700 Thln. Wasser von 100° und in 10500 Thln. Wasser von 15° auflöst. Dieses Resultat wurde durch Titriren des gelösten Oxydes mit $^1/_{1000}$ Jodlösung ziemlich befriedigend bestätigt, denn es erforderten je 25 Ccm. der

bei 100° gesättigten Lösung zur Oxydation 17,2 Ccm. Jodlösung, entsprechend . . . . . 0,0025112 Grm. Sb_2O_3
bei 15° gesättigten Lösung zur Oxydation 2,8 Ccm. Jodlösg., entspr. 0,0004008 „ „ ,

woraus sich eine Löslichkeit von 1:61100 für Wasser von 100° und von 1:10000 für solches von 15° berechnet.

Es liegt in dieser Uebereinstimmung der auf verschiedenem Wege erhaltenen Resultate zugleich die Garantie und der Beweis dafür, dass in den mit Schwefelwasserstoff behandelten Antimonoxydlösungen alles Antimon als Sulfür vorhanden ist, dass wir also in der That Antimontrisulfid in gelöster Form vor uns haben. Auch auf andere Weise lässt sich dieser Nachweis unschwer führen. So lassen die mit Schwefelwasserstoff gesättigten rothen Lösungen — gleichviel ob der unvermeidliche Ueberschuss des Gases zuvor entfernt wurde oder nicht — auf Zusatz von gelösten Salzen sämmtliches Antimon als unlösliches Sulfür niederfallen; die abfiltrirte wasserhelle Lösung ist dann ganz frei von Antimon. Auch binden Antimonoxydlösungen genau die zur Bildung des Sulfürs nöthige Menge Schwefel. 100 Ccm. einer weinsauren Antimonoxydlösung mit genau 0,2 Grm. Sb_2O_3 wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt und vom gelösten Gase durch Einleiten von Kohlensäure befreit. Dann wurde reines

überschüssiges Aetzkali zugegeben, mittelst Brom oxydirt und die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt. Zwei in solcher Weise ausgeführte Versuche ergaben:

0,4830 Grm. $BaSO_4$ = 0,0664 Grm. S
0,4920 „ „ = 0,0676 „ „ } statt 0,0657 (berechnet).

Die rothen Lösungen enthalten das Antimontrisulfid als Colloïdsubstanz; sie schliessen sich den gelben Lösungen des colloïden Arsentrisulfids als verwandte und in jeder Beziehung analoge Erscheinung an. Bei dialytischer Behandelung verlieren sie die beigemengten Krystalloïdstoffe, ohne ihr Aeusseres zu verändern. Sie lassen sich, wenn die Menge der mitgelösten Stoffe gering ist, ohne Zersetzung kochen; doch sind insbesondere die weinsäurehaltigen Lösungen auch bei hohem Säuregehalte in höherer Temperatur beständig, was mit der geringen Fällungsenergie der Weinsäure (s. u.) zusammenhängt und diese Säure zur Erzeugung haltbarer Trisulfidlösungen besonders geeignet erscheinen lässt. Das für viele gelöste Colloïdkörper charakteristische Bestreben, schon freiwillig in den gewöhnlichen unlöslichen Zustand überzugehen, scheint dem colloïdgelösten Schwefelantimon nur in geringem, jedenfalls aber in schwächerem Grade innezuwohnen als dem colloïdgelösten Schwefelarsen. Der allmähliche Zerfall in engen verticalen Röhren, der bei den im Uebrigen recht beständigen Arsentrisulfidlösungen eintritt, konnte bei den Lösungen des Schwefelantimons nicht wahrgenommen werden. Auch ist auffällig, dass genügend verdünnte Antimonoxydlösungen beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff kaum Spuren unlöslichen Sulfürs geben, während in reinen Arsenigsäurelösungen von entsprechender Concentration zwar auch nur geringe, aber doch merkbarere Mengen der gewöhnlichen Modification entstehen.

Gleich anderen Colloïdsubstanzen ist das gelöste Antimontrisulfid völlig geschmacklos. Beim Verdunsten trocknen die rothen Lösungen zu braunrothem Firniss wasserhaltigen Sulfids ein. Zu einer sicheren Wasserbestimmung desselben bin ich bis jetzt noch nicht gelangt, da das durch längeres Dialysiren gereinigte Sulfür sich schliesslich als immer noch etwas weinsäurehaltig erwies. Die bereits von

Graham beobachtete Schwierigkeit, Colloïdsubstanzen vollständig von diffusiblen Bestandtheilen zu befreien, scheint sich demnach auch hier zu zeigen.

Dass das colloïdgelöste Schwefelantimon bei Gegenwart fremder gelöster Stoffe nicht beständig ist, dass die rothen Flüssigkeiten auf Zusatz von Säuren und Salzlösungen trübe werden und unlösliches Sulfür fallen lassen, entspricht ganz seiner Natur als Colloïdsubstanz, und insbesondere gleicht es in dieser Beziehung fast vollständig dem löslichen Arsensulfür. Sehr gut wird übrigens die Empfindlichkeit der colloïden Lösungen beider Schwefelverbindungen dadurch gekennzeichnet, dass sie sich durch Filtrirpapier, das nicht durch Auswaschen sorgfältig von allen wasserlöslichen Stoffen befreit worden ist, kaum filtriren lassen. Offenbar tritt dann augenblickliche Fällung der in das Papier eindringenden Lösung und damit Verstopfen der Poren ein.

Die früheren ausführlichen Mittheilungen über die Ausfällung des colloïden Schwefelarsens durch lösliche Körper verschiedener Art erstreckten sich nicht blos auf Angaben darüber, welche Stoffe sich indifferent gegen die colloïde Lösung verhalten und welche sie zerstören, es waren vielmehr auch die quantitativen Unterschiede in der Wirkungsfähigkeit der fällenden Stoffe dadurch fixirt worden, dass für viele derselben die Grenzverdünnungen angegeben waren, bei denen sie gegen die Colloïdsubstanz unwirksam zu werden beginnen. Die „Fällungsenergieen“ aber sind jenen Verdünnungsgraden direct proportional. Auf die an genannter Stelle niedergelegten eingehenden Erörterungen darf wohl hier einfach verwiesen werden; sie gelten in jeder Beziehung auch für das colloïde Trisulfid des Antimons. Auch für dieses wurden die Grenzverdünnungen mehrerer Stoffe, besonders aber solcher ermittelt, die bereits beim colloïden Arsensulfür Berücksichtigung gefunden hatten. Für die folgenden Stoffe wurden nach der dort beschriebenen Methode die nebenstehenden Verdünnungsgrade als Grenzen der fällenden Wirkung gefunden:

Salzsäure	1 : 270	Kobaltchlorür	1 : 3200
Schwefelsäure	1 : 140	Eisenchlorid	1 : 2500
Oxalsäure	1 : 45	Kaliumnitrat	1 : 75
Kaliumsulfat	1 : 65	Bariumnitrat	1 : 1250
Ammoniumsulfat	1 : 130	Kaliumaluminiumalaun	1 : 35000
Magnesiumsulfat	1 : 1720	Kaliumeisenalaun	1 : 800
Mangansulfat	1 : 2060	Kaliumchromalaun	1 : 40000
Natriumchlorid	1 : 135	Brechweinstein	1 : 18
Bariumchlorid	1 : 2050		
Magnesiumchlorid	1 : 5800		

Concentrirte Weinsäurelösung giebt mit ein paar Tropfen rother Schwefelantimonlösung ein klares Gemisch, das indess rasch trübe wird; die Grenzverdünnung fällt also hier mit der höchsten Concentration zusammen. Erhitzen bewirkt sofortige Fällung. Dasselbe gilt von concentrirter Rohrzucker- und Borsäurelösung, sowie von Eisessig. Concentrirte Lösungen von Chloralhydrat, Salicylsäure und arseniger Säure, Alkohol, Kohlensäure u. s. w. zerstören dagegen die Colloidsubstanz weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur. Zeigt sich schon im indifferenten Verhalten dieser Substanzen bemerkenswerthe Uebereinstimmung mit dem colloiden Arsensulfür, so tritt dieselbe noch deutlicher hervor, wenn man die hier wie dort ermittelten Fällungsenergieen der wirksamen Stoffe mit einander vergleicht. Nur liegen die Verdünnungen, bei denen die Salze und Säuren das colloide Antimonsulfür eben noch niederzuschlagen vermögen, ausnahmslos tiefer als die für die Arsenverbindung ermittelten, was gleichfalls für die bereits früher hervorgehobene grössere Beständigkeit des ersteren spricht. Auch bei ihm aber begegnen wir denselben Beziehungen zwischen der Grösse der Fällungsenergieen und der chemischen Natur der verschiedenen Substanzen und namentlich der Salze, wie sie bereits für das colloide Schwefelarsen constatirt wurden. Auch hier erweisen sich die Alkalisalze als mit der geringsten fällenden Energie begabt; bei weit grösseren Verdünnungen noch wirken die Salze bivalenter Metalle zerstörend auf das Colloid, und das Maximum der Wirkungsfähigkeit findet sich bei den Salzen dreiwerthiger Metalle. Nur die Eisenoxydsalze machen von dieser Regel eine Ausnahme, die sich vielleicht auf eine

nebenläufige chemische Einwirkung (Reduction) wird zurückführen lassen. Jene Beziehungen gewinnen somit ein erhöhtes Interesse und das Bedürfniss nach ihrer weiteren Aufhellung wird um so reger, als es sich hier um eine Erscheinung von allgemeinerer Bedeutung zu handeln scheint.

Auf die fällende Wirkung gelöster Stoffe ist nun auch die Erscheinung zurückzuführen, dass nur aus concentrirteren Brechweinsteinlösungen durch Schwefelwasserstoff unlösliches Sulfür abgeschieden wird. Denn das bei der Reaction freiwerdende weinsaure Kalium vermag gleich anderen Salzen den colloiden Zustand des Schwefelantimons nur dann zu vernichten, wenn es nicht zu stark verdünnt ist. Je mehr Wasser zugegen ist, um so mehr wird die Fällungsenergie des Salzes herabgestimmt, bis sie schliesslich gleich Null wird, und das Antimonsulfür vollständig in Lösung bleibt. Uebrigens dürfte beim Beginn der Reaction auch das noch intacte Antimonylsalz selbst als den colloïdalen Zustand störend in Frage kommen. Jedenfalls aber wird man durch die eigenthümliche Verschiedenheit im Verhalten von Antimonoxydlösungen verschiedener Concentration gegen Schwefelwasserstoff ungezwungen zu dem Schlusse geführt, dass das Antimontrisulfid zunächst immer in colloider Modification entstehe; es gelange demnach immer in löslicher Form zur Erscheinung, wenn keine Stoffe zugegen sind, die unter den obwaltenden Concentrationsverhältnissen störend wirken können; das Ausfallen unlöslichen Sulfüres aber sei eine secundäre Erscheinung, veranlasst durch die Einwirkung fremder gelöster Stoffe auf die nur durch geringe Kraft in Lösung gehaltene Colloidsubstanz. Ganz dasselbe dürfte von der Entstehung unlöslichen oder colloidgelösten Arsensulfüres gelten. Da sich die arsenige Säure schon in reinem Wasser verhältnissmässig reichlich auflöst, und da bei seiner Umsetzung mit Schwefelwasserstoff kein Product entsteht, das fällend wirken könnte, so vollzieht sich in der wässrigen Lösung die Bildung des Sulfüres ohne dass ein Niederschlag entsteht. Aus salzsaurer Lösung dagegen fällt sofort gelbes Trisulfid nieder,

weil die Säure momentane Umwandlung in die unlösliche Modification bewirkt.

Höchst wahrscheinlich trifft die für die beiden Sulfüre ausgesprochene Vermuthung, der colloide lösliche Zustand sei für die in Lösungen entstehenden Stoffe der primäre, der unlösliche aber gehe erst durch die gleichzeitig vorhandenen oder im Verlaufe der Reaction sich bildenden fremden Körper aus diesem hervor, auch für andere Substanzen zu, die uns zwar zumeist in unlöslicher Form entgegentreten, die jedoch unter Umständen gleichfalls in colloidgelöstem Zustande erhalten werden können. Insbesondere erinnern die bei der Bildung des Ferrocyankupfers zu beobachtenden Erscheinungen an die Verhältnisse, unter denen Antimonsulfür bald unlöslich, bald colloid gelöst auftritt. Ferrocyankalium fällt aus Kupfervitriollösungen diese Verbindung als röthlichbraunen gallertartigen völlig unlöslichen Niederschlag. Reagiren jedoch die beiden Salze in so starker Verdünnung aufeinander, dass ein jedes in mindestens der 2000- bis 3000fachen Menge Wasser gelöst ist, so entsteht kein Niederschlag, sondern nur eine weinrothe Färbung der Flüssigkeit. Letztere enthält das Ferrocyankupfer in colloïdem Zustande gelöst und lässt sich durch Dialysiren vom gleichzeitig gebildeten Kaliumsalze befreien. Dass so starke Verdünnungen nothwendig sind, um Ferrocyankupfer als löslichen Körper zu erhalten, harmonirt mit der an reinen Lösungen der Colloidsubstanz gemachten Erfahrung, dass bereits sehr kleine Mengen fremdartiger Stoffe dieselbe pectös machen[1]). Die Bildung löslichen Kieselsäurehydrates beim Zersetzen gelöster (zum Theil auch fester) Silicate durch Säuren und das später eintretende Gelatiniren in Folge theilweisen Ueberganges in die unlösliche Modification ist ein besonders beachtenswerther Beleg für die Behauptung, dass die des colloiden Zustandes fähigen Körper zunächst als Colloide frei werden, wenn sie auf nassem Wege entstehen, und dass der unlösliche Zustand auf einen secundären Vorgang zurückzuführen sei. Dass man bei letzterem nicht

[1]) Graham, Ann. Chem. Pharm. **121**, 48.

immer nur an die fällende Thätigkeit gelöster Stoffe zu denken hat, geht schon daraus hervor, dass vielen Colloidsubstanzen die Neigung zur freiwilligen Umwandlung innewohnt, in Folge deren selbst völlig reine Lösungen in früherer oder späterer Zeit sich „zersetzen", gelatiniren oder wie immer man diese Erscheinungen bezeichnen möge. Diese Unbeständigkeit dürfte es verschulden, dass einige der auch in colloidem Zustande bekannten Stoffe bisher nur auf Umwegen in löslicher Form erhalten werden konnten, und dass sie bei dem gewöhnlichen Verfahren ihrer Abscheidung nur in der unlöslichen Gestalt auftreten. Fehlt darum auch für sie noch die Andeutung dafür, dass sie in den ersten Phasen ihrer Entstehung aus wässriger Lösung Colloide sind, so darf doch die Möglichkeit nicht bestritten werden, sie durch geeignete Abänderung der bisher ungünstigen Verhältnisse auch auf directem Wege als Colloidsubstanzen zu erhalten. Für das Ferrocyankupfer und das Kieselsäurehydrat, wie auch für die Trisulfüre des Arsens und Antimons sind die einzuhaltenden Bedingungen bekannt, und auch die Hydrate des Eisenoxydes und der Thonerde können durch geeignete Behandlung ihrer Lösungen direct als Colloide isolirt werden; insbesondere sei noch daran erinnert, dass die bei allmählichem Zusatz von freiem oder kohlensaurem Alkali zu Eisenoxydsalzen anfangs erscheinende tief rothe Färbung höchst wahrscheinlich von colloid gelöstem Oxydhydrat herrührt.

Zweifellos wird es gelingen, im Laufe der Zeit noch andere gegenwärtig nur in unlöslicher Form bekannte unorganische Körper in den löslichen Colloidalzustand überzuführen. Die mühelose Auffindung der löslichen Zustände des Arsen- und Antimonsulfüres ermuthigt gewiss zu weiterem Suchen. Besondere Beachtung dürften hierbei die Erscheinungen beanspruchen, dass an Stelle der erwarteten Abscheidung eines unlöslichen Körpers Färbung oder Farbwandlung eintritt, gleichviel ob diese dauernd ist oder der Fällung flüchtig vorausgeht.

Vorläufig sei bereits jetzt und noch vor Abschluss der im Gange befindlichen Untersuchungen mitgetheilt, dass Lösungen der selenigen Säure unter ganz bestimmten Ver-

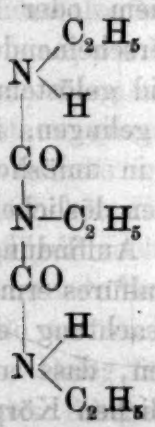
hältnissen mit schwefliger Säure tief rothe Flüssigkeiten geben, die auf Zusatz von Salzen aller Art unlösliches Selen abscheiden. Es scheint demnach auch das Selen fähig zu sein, in colloiden Modificationen zu existiren.

Freiberg i. S., Laboratorium der Bergakademie.

Rücksichtslosigkeit chemischer Autoren gegen Verleger und das kaufende Publikum.

Wer einmal Wislicenus' Lehrbuch der organischen Chemie in die Hand bekommt, den befremdet beim ersten Blick die Raumvergeudung, welche der Autor durch den Missbrauch mit seinen chemischen Formeln und Gleichungen sich hat zu Schulden kommen lassen. Hier ein paar Beispiele als Belege:

Auf Seite 304 des Lehrbuchs nimmt die Formel des Triäthylbiurets, welche hier in natürlicher (oder vielmehr unnatürlicher) Ausdehnung wiedergegeben ist,

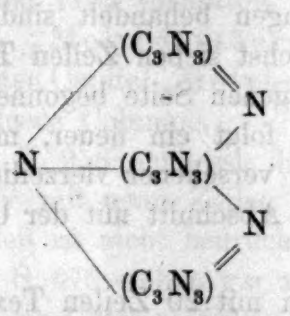


den Raum von 14 Zeilen ein, consumirt also, da die Seite 42 Zeilen hat, genau ein Drittheil der ganzen Columne.

Solcher Raum verschwendender Formelbilder finden sich Hunderte in den 73 Druckbogen. — Seite 75 und 77 führen nur je drei Zeilen, S. 74 und 81 nur je zwei Zeilen Text,

der übrige Raum ist mit unnöthig breiten Formelbildern gefüllt. Auch auf S. 79 sieht man nichts als Formeln.

Welcher Missbrauch mit den übermässig lang gedehnten Formel-Bindestrichen getrieben wird, lehrt u. A. folgendes auf S. 136 stehende, noch dazu sinnlose Formelbild für das Mellon:



Man geht gewiss nicht fehl in der Behauptung, dass in jedem Exemplar dieses dickleibigen Buches mehr als fünf Druckbogen an Löschpapier hätten gespart werden können, was sicher im Interesse des Verlegers und des kaufenden Publikums gelegen haben würde.

Im grossartigen Maassstabe betreibt unerhörte, sinnlose Raumvergeudung ein anderer Chemiker, Hr. Michaelis, in seiner Bearbeitung des Graham-Otto'schen Lehrbuches der anorganischen Chemie. Derselbe erreicht das auf zweierlei Weise, einmal dadurch, dass er, wie die grossen, so auch die kleinsten, unwichtigsten Capitel welche oft nicht mehr als drei Zeilen einnehmen, mit mächtigen, aus grösster und fettester Schrift gewählten Ueberschriften versieht (vergl. Bd. II, Abth. II, S. 1037), sodann dadurch, dass er die Zwischenräume, vom Schlusse des einen Capitels bis zum Anfang des folgenden, in ungebührlicher Weise ausdehnt (vgl. S. 670, wo vom Schluss des Capitels „Bor und Schwefel", welches nicht ganz eine Druckseite füllt, bis zum Anfange des nächsten Capitels „Bor und Stickstoff" mehr als eine Druckseite leer gelassen ist).

Michaelis, welcher auf diese und in noch viel schlimmerer Weise die Raumverschwendung in's Grosse treibt, kann gegenüber den damit nicht zu vergleichenden, geringeren

Vergehungen von Wislicenus, mit Franz Mohr sagen: *„Ich habe mich nie mit Kleinigkeiten abgegeben.“*

Die folgenden Blätter legen dar, dass der eben angegebene Fall nicht vereinzelt dasteht.

Man schlage Bd. II, Abth. II auf, wo Seite 1246 bis 1248 Niobverbindungen behandelt sind. Das erste dieser Blätter bringt zunächst sieben Zeilen Text als Schluss des auf der voraufgegangenen Seite begonnenen Capitels Nioboxychlorid; dann folgt ein neuer, mit der Ueberschrift „Nioboxybromid“ versehener vierzeiliger Abschnitt, hierauf ein neunzeiliger Abschnitt mit der Ueberschrift „Nioboxyfluorid.“

Damit, nämlich mit 20 Zeilen Text und zwei Ueberschriften, wird die eigentlich fünfzigzeilige Columne (1246) als gefüllt erachtet. Der Rest ist unbedruckt gelassen. Die zwei folgenden Seiten 1247 und 1248 sind jede weitaus nicht zur Hälfte mit Druckerschwärze versehen. Die erste derselben hat nur 15 Zeilen und zwei Ueberschriften, deren eine, „Niob und Schwefel“, mit grösster fetter Schrift gesetzt ist. — Die zweite Seite hat 19 Zeilen Text und eine mächtige Ueberschrift: „Niob und Stickstoff“.

Zur Aufnahme von zusammen 53 Zeilen Text auf den drei Seiten 1246—1248, und von fünf Ueberschriften, wofür der Raum von $1^1/_2$ Columnen (75 Zeilen) genügt hätte, beansprucht Hr. Michaelis den doppelten Raum, drei Columnen.

Man ist im Zweifel, was man mehr bewundern soll, das Geschick, womit Michaelis das zu Wege bringt, oder die Unverfrorenheit, womit er dem chemischen Publikum und dem Verleger solches bietet.

Auf S. 1239 ist das Capitel „Tantal und Stickstoff“ behandelt. Dasselbe besteht aus dieser, mit fettester Schrift gesetzten Ueberschrift und nur 18 Zeilen Text; dazu ist aber die ganze Columne in Anspruch genommen. Ueber die Hälfte derselben steht leer.

Seite 1121 enthält nichts als die zwei mächtigen Ueberschriften „Molybdän und Jod“ und „Molybdän und

Fluor", erstere mit fünf, letztere mit acht Zeilen Text, also zwei Ueberschriften mit zusammen 13 Zeilen Text. Auf der nächsten Seite folgt die Rubrik „Molybdän und Sauerstoff". Bis zu dieser Ueberschrift ist abermals der Raum von zehn Druckzeilen leer gelassen.

Auf S. 1134 und 1135 vermittelt den Uebergang vom Ende des Capitels „Molybdänsäure und Molybdändioxyd" zum nächsten Capitel „Molybdän und Schwefel" nahezu eine ganze leere Columne.

Auf Bogen 16, S. 256 schliesst das Capitel „Untersalpetrige Säure" mit neun Zeilen Text; der Platz für die übrigen 41 Zeilen ist nicht bedruckt.

Auf Bogen 42, S. 670 stehen gar nur acht Zeilen Text des Capitels: „Bor und Schwefel". Um für den Uebergang zum nächsten Capitel: „Bor und Stickstoff" Athem zu schöpfen, lässt Hr. Michaelis auf S. 670 nicht weniger als 42 Zeilen und auf S. 671 noch 10 Zeilen unbedruckt, zusammen mehr als eine Columne.

Auf Bogen 75 sind Seite 1196—1199 vier Capitel mit den Ueberschriften: „Uranoxysulfid", „Uran und Stickstoff", „Zur Bestimmung und Scheidung des Urans" und „Nebengruppe des Stickstoffs" behandelt. Der von diesen vier Ueberschriften dominirte Text besteht in Summa aus 80 Zeilen. Rechnen wir auf jede der vier Ueberschriften den Raum von fünf Zeilen Text, also zusammen 20 Zeilen, so ergiebt sich, dass zur Aufnahme der ganzen vier Capitel der Raum von 100 Zeilen, d. i. zwei Druckseiten ausgereicht haben würde.

Hr. Michaelis hat es durch unsinnige Platzvergeudung fertig gebracht, dafür den doppelten Raum, vier Columnen, zu verwenden.

Auf S. 1165, welche nur 16 Zeilen Text führt, und auf S. 1166 mit der grossen Ueberschrift: „Wolfram und Phosphor" und mit 19 Zeilen Text, also im Ganzen mit 40 Zeilen, füllt Hr. Michaelis zwei Columnen, vergeudet also wieder eine Columne.

Auf S. 1006 ist, ganz unmotivirt, der Raum von 27 Zeilen, auf S. 1009 der von 28 Zeilen, auf S. 1017 der von 32 Zeilen,

auf S. 994 der von 33 Zeilen, und auf S. 1027 gar der von 38 Zeilen leer geblieben; was auf den beiden Seiten 1026 und 1027 steht, hätte auf einer Columne überreichlich Platz gehabt. Hier fällt die grandiose Raumvergeudung besonders deutlich in's Auge.

Am tollsten hat Michaelis mit dem zu bedruckenden Raume der Seiten 1037—1040 gewirthschaftet. — Auf S. 1037 sind nicht weniger als drei Capitel erschöpfend behandelt, nämlich: „Thorium und Schwefel" mit 12 Zeilen Text, sodann „Thorium und Stickstoff" mit fünf, und „Thorium und Phosphor" mit gar nur drei Zeilen Text. Der gesammte Text auf S. 1037 füllt also 20 Zeilen. Der Raum für die übrigen 30 Zeilen wird von jenen drei, mit grösster, fetter Schrift gesetzten Ueberschriften consumirt.

Seite 1038 steht leer.

Seite 1039 enthält nichts, als die fünf Worte:

Die Nebengruppen der Nichtmetalle.

Seite 1040 ist .... leer.

Die sieben Seiten: 1037—1043 haben weder Seitenzahlen, noch Columnentitel!

Jedem wird sich wohl die Frage aufdrängen: Was veranlasst Herrn Michaelis zu solch' colossaler, den Verleger, wie das Bücher kaufende Publikum schädigender Raumvergeudung in seiner Bearbeitung des Graham-Otto'schen Lehrbuches?

Leipzig, im April 1883. H. Kolbe.

Ueber Phenylamidopropionsäure, Amidovaleriansäure und einige andere stickstoffhaltige Bestandtheile der Keimlinge von Lupinus luteus;

von

E. Schulze und J. Barbieri.

Schon seit längerer Zeit ist es bekannt, dass die Eiweissstoffe der Pflanzensamen während des Keimungsvorganges eine tiefgehende Zersetzung erleiden, und dass dabei Amide in reichlicher Menge entstehen. An den Untersuchungen, welche zu diesem Ergebniss führen, haben auch wir uns betheiligt; die Objecte, mit welchen wir vorzugsweise experimentirten, waren Keimlinge des Kürbis und der gelben Lupine (Lupinus luteus). Ein Referat über die Resultate der an ersteren ausgeführten Untersuchungen ist in dieser Zeitschrift zur Publication gelangt.[1]) Aus demselben ist zu ersehen, dass in den genannten Keimlingen neben Asparagin, Tyrosin und Leucin in beträchtlicher Menge ein Amid der Glutaminsäure[2]) auftritt.

Die Lupinenkeimlinge sind für das Studium der Produkte, welche bei der mit dem Keimungsprocess verbundenen Eiweisszersetzung entstehen, besonders geeignet; denn die Lupinensamen sind sehr reich an Eiweissstoffen, verhältnissmässig arm an stickstofffreien Bestandtheilen; in Folge davon werden die aus denselben sich bildenden Keimlinge sehr reich an Eiweisszersetzungsprodukten, insbesondere dann, wenn man sie bei Lichtabschluss wachsen lässt. Wir haben die in diesen Keimlingen stattfindenden Stoffumwandelungen durch quantitative Bestimmungen zu verfolgen gesucht, so weit die für diesen Zweck verwendbaren noch sehr unvollkommenen Methoden dies gestatten. Die Ergebnisse

---

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 385.

[2]) Dass dieses Amid ein homologes des Asparagins ist, haben kürzlich der Eine von uns und E. Bosshard nachgewiesen (Ber. Berl. chem. Ges. **16**, 312).

dieser Bestimmungen und die Schlussfolgerungen, welche sich aus denselben in Bezug auf den Stoffwechsel der Pflanze ergeben, sind von uns schon früher veröffentlicht worden[1]; möge es uns gestattet sein, im Folgenden diejenigen Resultate mitzutheilen, welche in chemischer Hinsicht einiges Interesse beanspruchen können.

Ehe wir die in den Keimlingen von uns aufgefundenen Substanzen beschreiben, wollen wir einige Bemerkungen über den Stoffgehalt der ungekeimten Lupinensamen vorausschicken. Der hauptsächlichste stickstoffhaltige Bestandtheil derselben ist ein Eiweissstoff, welchen Ritthausen als Conglutin bezeichnet und zu den Pflanzencaseïnen gezählt hat, während er nach der von Hoppe-Seyler gegebenen Eintheilung der Eiweisssubstanzen zu den Globulinen zu rechnen ist. Nach den neuesten Untersuchungen Ritthausen's[2] wird er begleitet von Legumin. Auch findet sich in geringer Menge ein in seinen Eigenschaften dem Albumin nahe stehender Stoff vor, welcher beim Erhitzen der wässerigen Extracte sich in weissen Flocken abscheidet. Nicht eiweissartige Stickstoffverbindungen sind in den ungekeimten Samen nur in sehr geringer Quantität vorhanden. Bei einer der für unsere Versuche verwendeten Samensorten betrug der Stickstoffgehalt eines von den Eiweissstoffen befreiten wässerigen Extractes 0,46 %, bezogen auf die Trockensubstanz der entschälten Samen, während der Stickstoffgehalt der letzteren 9,63 % betrug.[3] Was die Beschaffenheit der hier noch vorhandenen stickstoffhaltigen Substanzen betrifft, so weiss man, dass die Lupinensamen Alkaloïde enthalten. Dieselben sind von verschiedenen Forschern, insbesondere

[1] Vergl. E. Schulze: „Ueber den Eiweissumsatz im Pflanzenorganismus", Landw. Jahrb. 9, 689.

[2] Dies. Journ. [2] 26, 422.

[3] Eine höhere Zahl fanden wir allerdings bei einer anderen Sorte von Lupinensamen für den Stickstoffgehalt eines von den Eiweissstoffen befreiten wässerigen Extractes (Landw. Jahrb. 5, 836); doch ist diese Zahl jedenfalls dadurch erhöht worden, dass wir die betreffenden Samen, um sie bequem entschälen zu können, in Wasser hatten aufquellen lassen; dabei beginnt aber schon die Veränderung der Eiweisssubstanzen.

von Siewert[1]), H. Schulz[2]), Liebscher[3]) und G. Baumert[4]) untersucht worden. Die Quantität, in welcher diese Stoffe sich vorfinden, ist aber nur eine geringe; Siewert giebt sie für Lupinus luteus zu 0,63 % der Samen an.[5]) Da nun der Stickstoffgehalt dieses Alkaloïdgemisches 8—9 % beträgt, so würden die Samen nur ca. 0,05 % Stickstoff in Alkaloïdform enthalten.

Asparagin oder andere Amide vermochten wir aus den ungekeimten Samen nicht abzuscheiden. Dass solche Körper, falls sie überhaupt vorhanden sind, sich doch nur in geringer Menge vorfinden, beweist der Umstand, dass die aus den ungekeimten Samen dargestellten wässerigen Extracte nach dem Ausfällen mit Phosphorwolframsäure nur noch eine sehr geringe Stickstoffmenge enthielten. Dieselbe betrug für drei verschiedene, bei unseren Versuchen verwendete Samensorten (bezogen auf die Trockensubstanz der entschälten Samen):

a.	0,21 %
b.	0,37 „
c.	0,26 „
Mittel:	0,28 %

Unter den stickstoffhaltigen Bestandtheilen, welche in den etiolirten Lupinenkeimlingen sich vorfinden, überragt einer, nämlich das Asparagin, an Menge alle anderen. Dasselbe lässt sich daher auch aus dem Saft der Keimlinge, sowie aus den wässerigen Extracten, welche man aus getrockneten Keimlingen dargestellt hat, mit grösster Leichtigkeit durch Krystallisation zur Abscheidung bringen; man erhält es so sogleich in gut ausgebildeten Krystallen, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein sind. Proben der Krystalle dienten zur Krystallwasser- und Stickstoff-Bestimmung:

---

[1]) Landw. Versuchsstationen **12**, 306.

[2]) Landw. Jahrb. **1879**, S. 37.

[3]) Ber. d. landw. Instituts d. Universität Halle, Heft 2.

[4]) Landw. Versuchsstat. **27**, 15.

[5]) Nach den von Liebscher gemachten Angaben lieferten 4 Ctr. Lupinensamen ungefähr 750 Grm. des Alkaloïdgemisches.

Wasserbestimmungen:

1) 1,610 Grm. Substanz gaben 0,195 Grm. = 12,11 % H_2O.
2) 0,754 „ „ „ 0,091 „ = 12,07 „ „

Stickstoffbestimmung:

0,5832 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,13148 Grm. NH_3 = 18,56 % Stickstoff.

Berechnet für $C_4H_8N_2O_5 + H_2O$.		Gefunden.		
		1.	2.	3.
H_2O =	12,00	12,11	12,07	—
N =	18,67	—	—	18,56

Das Asparagin ist aus den Lupinenkeimlingen zuerst von Beyer[1]) abgeschieden worden; bis zu welchem Grade es sich in denselben anzuhäufen vermag, hat sich aber erst aus den Untersuchungen ergeben, welche der Eine von uns in Verbindung mit W. Umlaufft[2]) ausgeführt hat und welche wir später noch ergänzt haben. Zwölftägige Keimlinge lieferten 18—20 %, fünfzehntägige 22—23 % Asparagin (wasserfrei, berechnet auf die Trockensubstanz der Keimlinge).[3]) Je älter die etiolirten Keimlinge sind, um so grösser ist in der Regel ihr Asparagingehalt.

Am reichsten an Asparagin waren Keimlinge, welche zuerst ca. zehn Tage im Dunkeln, dann einige Wochen bei beschränktem Lichtzutritt vegetirt hatten.[4]) Dieselben ergrünten am Licht und entfalteten das erste Blättchenpaar. Ihr weiteres Wachsthum war nur ein sehr geringes; das durch Assimilation gewonnene stickstofffreie Material genügte jedoch, um sie noch längere Zeit am Leben zu erhalten (bei völligem Lichtabschluss würden sie bald zu Grunde

---

[1]) Landw. Versuchsstat. 9, 168.

[2]) Landw. Jahrb. 5, 821.

[3]) Um noch einige Procente höher waren die Zahlen, welche für den Asparagingehalt der Keimlinge nach der Sachsse'schen Methode gefunden wurden.

[4]) Die betreffenden Keimlinge wurden in grossen, mit reinem Flusssand gefüllten Töpfen (in einem geheizten Locale) in den Wintermonaten gezogen. In der zweiten Periode ihrer Vegetation wurden sie in der Nähe eines Fensters aufgestellt. Die Intensität des auf sie fallenden Lichtes war unter diesen Umständen nur eine geringe.

gegangen sein). Eine Vegetation solcher Pflänzchen lieferte 27,9 %, eine zweite 28,7 % Asparagin (wasserfrei, bezogen auf die Trockensubstanz der Pflänzchen).[1]) Mehr als die Hälfte des Gesammtstickstoffs fiel in diesen Pflänzchen auf Asparagin.

Alle Theile der etiolirten Keimlinge enthalten Asparagin, nicht nur die Cotyledonen, sondern auch Wurzel und hypocotyles Glied, sowie die verkümmerten Blättchen, welche an solchen Keimlingen sich entwickeln. Der Asparagingehalt dieser verschiedenen Theile ist aber ein sehr ungleicher. Am reichsten daran sind Wurzel und hypocotyles Glied, deren Trockensubstanz nach 12—14tägiger Dauer der Keimung ca. 30 % Asparagin enthält, bedeutend ärmer die Cotyledonen gleichalteriger Keimlinge (mit ca. 8—9 % Asparagin), in der Mitte stehen die Blättchen. Der Asparagingehalt der Wurzel und des hypocotylen Gliedes ist schon im ersten Stadium der Keimung ein beträchtlicher, während die Cotyledonen anfangs nur sehr wenig Asparagin enthalten.

Neben dem Asparagin finden sich in den Keimlingen auch noch Amidosäuren vor; diese sind es, auf welche sich die folgenden Mittheilungen vorzugsweise beziehen. Wir fanden es am zweckmässigsten, für die Darstellung derselben nur die Axenorgane der Keimlinge (Wurzel und hypocotyles Glied) zu verwenden, da diese am reichsten daran sind. Für die Verarbeitung dieser Pflanzentheile wählten wir nach mehrfachen Versuchen das folgende Verfahren als das bequemste: Das lufttrockne Untersuchungsmaterial wurde fein zerrieben und sodann mehrere Male mit Weingeist von ca. 90 Volumprocenten in der Hitze extrahirt. Die Extracte wurden der Destillation unterworfen, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Bleiessig versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand, das von diesem Nie-

[1]) Analytische Belege: a) Zur Extraction wurden 2,613 Grm. trockner Pflänzchen verwendet, erhalten wurden 0,731 Grm. = 27,9 % Asparagin (wasserfrei). b) 5,17 Grm. trockner Pflänzchen gaben 1,468 Grm. = 28,7 % Asparagin (wasserfrei). Vom Gewicht des so gewonnenen Asparagins wurde die in demselben vorhandene geringe Aschemenge abgezogen (dieselbe betrug z. B. im zweiten Falle 0,018 Grm.).

derschlag ablaufende Filtrat vermittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und auf ein geringes Volumen eingedunstet. Nach 12—24stündigem Stehen schied sich in Krusten und krümeligen Massen eine Substanz aus, welche im Aeusseren dem unreinen Leucin glich, gemengt mit etwas Asparagin. Dieselbe wurde auf ein Leinwandfilter gebracht, durch Absaugen mittelst der Wasserluftpumpe und Abpressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge befreit, sodann in ammoniakhaltigem Weingeist aufgelöst (wobei das Asparagin zurückbleibt), die Lösung über Schwefelsäure gestellt, das nach einiger Zeit Ausgeschiedene noch ein oder zwei Male aus dem vorhergenannten Lösungsmittel umkrystallisirt. Das bräunlich gefärbte, anscheinend unkrystallinische Rohprodukt verwandelte sich bei dieser Behandlung in eine fast weisse, lockere krystallinische Masse, welche sich als ein Gemenge mehrerer Amidosäuren erwies.

Aus diesem Gemenge liess sich eine Amidosäure, welche durch ihre Zusammensetzung und ihr Verhalten als eine Phenylamidopropionsäure[1]) erkannt wurde, in folgender Weise isoliren: Die wässerige Lösung des erwähnten Gemenges wurde in der Hitze mit Kupferoxydhydrat gesättigt. Schon in der Wärme erfolgte die Ausscheidung eines hellblauen, im Aeusseren dem Leucinkupfer ähnlichen Kupfersalzes, während eine dunkelblaue Mutterlauge übrig blieb. Dieses Kupfersalz wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und sodann mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung lieferte beim Eindunsten eine in glänzenden Blättchen krystallisirende Amidosäure, welche sich durch ihr Verhalten vom Leucin unterschied, vermuthlich aber noch durch etwas Leucin verunreinigt war. Um sie zu reinigen, wurde sie noch einmal in die Kupferverbindung übergeführt (was anfangs durch Sättigen der heissen wässerigen Lösung mit Kupferoxydhydrat, bei späteren Versuchen durch Fällen mit Kupferacetat geschah); letztere wurde wieder mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt,

[1]) Eine kurze Mittheilung über dieselbe haben wir in den Berichten der Berl. chem. Ges. 14, 1785 gegeben.

die daraus abgeschiedene Amidosäure aus Wasser umkrystallisirt. Sie zeigte nun folgende Eigenschaften: Aus concentrirten, noch warmen, wässerigen Lösungen scheidet sie sich in glänzenden Blättchen aus, welche kein Krystallwasser enthalten. Aus verdünnteren Lösungen krystallisirt sie in der Regel mit Krystallwasser in feinen weissen, zu Gruppen vereinigten Nadeln[1]); löst man dieselben in Wasser und dunstet die Lösung so stark ein, dass schon in der Wärme die Krystallisation beginnt, so erhält man nur Krystalle der ersteren Form (glänzende Blättchen). In kaltem Wasser löst sich die Amidosäure ziemlich schwer, leicht in heissem Wasser, wenig in Weingeist (weit reichlicher löst sie sich in letzterem Lösungsmittel, so lange sie unrein ist). Mit Millon'schem Reagens giebt sie keine Färbung. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen in einem Glasröhrchen sublimirt sie zum grossen Theile unzersetzt; bei raschem Erhitzen zerfällt sie unter Bildung charakteristischer Zersetzungsprodukte, von denen später noch die Rede sein wird. Die Elementar-Analyse ergab Zahlen, welche der Formel $C_9H_{11}NO_2$ entsprechen, wie die folgenden Mittheilungen beweisen:

1) 0,2305 Grm. Subst. gaben 0,5475 Grm. CO_2 und 0,1490 Grm. H_2O = 64,78 % C und 7,18 % H.

2) 0,2318 Grm. Subst. gaben 0,5547 Grm. CO_2 und 0,1445 Grm. H_2O = 65,22 % C und 6,93 % H.

3) 0,425 Grm. gaben nach der Methode von Dumas[3]) 32,5 Ccm. N bei 21° und 728 Mm. Bar. = 0,035406 Grm. oder 8,80 % N.

4) 0,4010 Grm. gaben nach der Methode von Dumas 31,2 Ccm. N bei 20° und 728 Mm. Bar. = 0,03416 Grm. oder 8,52 % N.

---

[1]) Es ist zweckmässig, nur eine zur vollständigen Ausfällung nicht ganz hinreichende Kupfermenge zuzusetzen, damit Leucin und andere etwa vorhandene Amidosäuren, deren Kupferverbindungen leichter löslich sind, als diejenige der Phenylamidopropionsäure, in Lösung bleiben.

[2]) Der Wassergehalt derselben stimmte jedoch mit keiner Formel überein, wahrscheinlich deshalb, weil der betreffenden Substanz auch wasserfreie Krystallblättchen beigemengt waren.

[3]) Zur Aufsammlung des Stickstoffs diente der sehr bequeme Städel'sche Apparat (Zeitschr. f. analyt. Chem. 19, 452).

Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$.		Gefunden.			
		1.	2.	3.	4.
C =	65,45 %	64,78	65,22	—	—
H =	6,67 „	7,18	6,93	—	—
N =	8,45 „	—	—	8,80	8,52
O =	19,43 „	—	—	—	—

Eine Auflösung der Amidosäure in verdünnter Salzsäure erwies sich bei einer Prüfung im Soleil-Ventzke'schen Polarisationsapparat als optisch inactiv.

Wenn man die heisse wässerige Lösung der Amidosäure mit Kupferoxydhydrat sättigt, so scheidet sich schon in der Wärme in blassblauen Krystallschuppen die schon oben erwähnte Kupferverbindung aus, welche selbst durch kochendes Wasser nicht wieder in Lösung zu bringen ist; eine gleiche Ausscheidung erfolgt, wenn man zur heissen Lösung Kupferacetat zusetzt. Die in letzterer Weise erhaltene Verbindung[1]) wurde zur Kupferbestimmung verwendet:

1) 0,3090 Grm. gaben 0,0642 Grm. CuO = 16,6 % Cu.
2) 0,2390 „ „ 0,0478 „ „ = 16,0 „ „

Berechnet für $2(C_9H_{10}NO_2)Cu$.		Gefunden.	
		1.	2.
Cu =	16,2 %	16,6	16,0

Mit Salzsäure giebt die Amidosäure eine in glänzenden Prismen krystallisirende, auch in Weingeist lösliche Verbindung, welche nach der Formel $C_9H_{11}NO_2HCl$ zusammengesetzt ist.[2])

Cl-Bestimmung: 0,2270 Grm. Subst. gaben 0,1622 Grm. AgCl.

Berechnet für $C_9H_{11}NO_2HCl$.		Gefunden.
Cl =	17,6 %	17,7

Beim Eindunsten einer mit Platinchlorid vermischten Lösung dieser Verbindung schied sich ein Platindoppelsalz in hübschen, rothgelben Krystallen aus.

Die für die Elementarzusammensetzung der im Vorigen

[1]) Dieselbe enthält kein Krystallwasser (eine lufttrocken gemachte Probe verlor im Luftbade bei 100° nicht an Gewicht).

[2]) Beim Erhitzen der Amidosäure mit Salzsäure wurde kein Ammoniak gebildet.

beschriebenen Amidosäure gefundenen Zahlen liessen vermuthen, dass dieselbe einen aromatischen Kern enthalten müsse; die Richtigkeit dieser Vermuthung war leicht zu erweisen. Beim Erhitzen der Säure mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure[1]) trat der Geruch des Benzaldehyd auf; als wir nach 3—4stündigem Kochen am Rückflusskühler die Flüssigkeit erkalten liessen, schied sich aus derselben eine Substanz aus, welche die Eigenschaften der Benzoësäure besass. Sie war schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirte aus dieser Lösung in dünnen glänzenden Blättern oder in Nadeln; diese Krystalle schmolzen bei 120°—121° und sublimirten bei stärkerem Erhitzen. Auch im Geruch der Dämpfe stimmte diese Substanz mit Benzoësäure überein (sie verflüchtigte sich wie diese mit den Wasserdämpfen).

Das Entstehen von Benzaldehyd und Benzoësäure bei der Oxydation unserer Amidosäure beweist, dass dieselbe zu den Monosubstitutionsprodukten des Benzols gehört; ehe wir jedoch auf die Frage nach ihrer Constitution näher eingehen, wollen wir über ihr Verhalten noch einige Angaben machen. Beim raschen Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung[2]) und liefert dabei unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser[3]) folgende Produkte:

a) einen leicht flüchtigen Körper von eigenthümlichem Geruch[4]), welcher in der Vorlage in öligen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Tropfen sich absetzt;

b) einen gelben Rückstand, welcher beim Erkalten kry-

[1]) Auf 1 Thl. Substanz wurden 4 Thle. Kaliumbichromat und 6 Thle. concentrirter Schwefelsäure gewonnen; die letztere wurde mit dem dreifachen Gewicht Wasser verdünnt.

[2]) Völliges Zusammenschmelzen findet bei 270°—280° statt, Zusammensintern (unter Gelbfärbung) aber schon bei einer tiefer liegenden Temperatur.

[3]) Die in der Vorlage sich condensirenden Wassertröpfchen wurden dadurch identificirt, dass wasserfreier Kupfervitriol in Berührung mit denselben blau wurde.

[4]) Derselbe zeigt Aehnlichkeit mit dem Geruche, welchen die gelben Blüthen der Kapuzinerkresse besitzen.

stallinisch wird, bei starker Steigerung der Temperatur anscheinend unzersetzt sublimirt.

Die unter a) aufgeführte Substanz löste sich in verdünnter Salzsäure unter Entwickelung von Kohlensäure. Beim Verdunsten der Flüssigkeit blieb ein salzsaures Salz in schönen Krystallblättchen zurück. Die wässerige Lösung desselben gab auf Zusatz von Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag, welcher in viel heissem Wasser sich löste; aus dieser Lösung schieden sich beim Erkalten orangegelbe Krystallblättchen aus; in Weingeist sind dieselben wenig löslich. Bei der Analyse dieser Krystalle wurden folgende Zahlen erhalten:

1) 0,2848 Grm. Subst. gaben 0,3060 Grm. CO_2 und 0,0985 Grm. H_2O = 29,30 % C und 3,84 % H.

2) 0,4140 Grm. Subst. gaben 15,5 % N bei 24° u. 726 Mm. Bar. = 0,01658 Grm. oder 4,01 % N.

3) 0,1685 Grm. Subst. gaben 0,0500 Grm. Pt = 29,68 %.

4) 0,1845 „ „ „ 0,0552 „ „ = 29,92 „.

Die bei diesen Analysen gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $2(C_8H_{11}NHCl)PtCl_4$.

Berechnet.		Gefunden.			
		1.	2.	3.	4.
C =	29,47 %	29,30	—	—	—
H =	3,68 „	3,84	—	—	—
N =	4,30 „	—	4,01	—	—
Pt =	29,86 „ [1]	—	—	29,68	29,92
Cl =	32,69 „	—	—	—	—

Der freien Base kommt demnach die Formel $C_8H_{11}N$ zu. Dieselbe wurde bei der Destillation des salzsauren Salzes mit Kalk als farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch erhalten. Beim Stehen an der Luft verwandelte sie sich unter Anziehung von Kohlensäure in eine krystallinische Masse. In Wasser war sie ziemlich löslich zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Durch Oxydation vermittelst Chromsäuremischung lieferte sie Benzoësäure. Sie muss demnach entweder $C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2$ (also ein Homologes des Benzylamins) oder $C_6H_5-CH(NH_2)-CH_3$ sein.

[1] Pt = 194,4 (nach Seubert).

A. Bernthsen[1]) und B. Spica[2]) haben, vom Benzylcyanür ausgehend, ein Amin dargestellt, welchem sie die erstere Formel und den Namen Phenäthylamin (oder Phenyläthylamin) beilegen; dieser Körper kann mit unserer Base identisch sein.[3])

Ueber die Eigenschaften des oben unter b) aufgeführten Rückstandes ist Folgendes zu sagen: Derselbe war unlöslich in Wasser und liess sich auch durch Kalilauge oder durch verdünnte Säuren nicht in Lösung überführen; dagegen wurde er von kochendem Weingeist aufgenommen; beim Erkalten schieden sich aus dieser Lösung dünne Nadeln aus, welche nach dem Abfiltriren und Trocknen eine weisse verfilzte Masse bildeten. Sie schmolzen bei ca. 280° und sublimirten bei stärkerem Erhitzen (dabei trat Styrolgeruch auf). Die Analyse derselben ergab folgende Resultate:

1) 0,1907 Grm. Subst. gaben 0,5084 Grm. CO_2 und 0,1142 Grm. H_2O = 72,70 % C und 6,65 % H.

2) 0,2004 Grm. Subst. gaben 0,5345 Grm. CO_2 und 0,1200 Grm. H_2O = 72,75 % C und 6,65 % H.

3) 0,2972 Grm. Subst. gaben 25,2 Ccm. N bei 17° und 730 Mm. Bar. = 0,028068 Grm. = 9,78 % N.

Diese Zahlen liegen den von der Formel C_9H_9NO geforderten Werthen nahe, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet für C_9H_9NO.	Gefunden.		
		1.	2.	3.
C	= 73,47 %	72,70	72,75	—
H	= 6,12 „	6,65	6,65	—
N	= 9,52 „	—	—	9,78
O	= 10,89 „	—	—	—

Vermuthlich war die für die vorstehenden Analysen benutzte Substanz nicht absolut rein. Dies erklärt sich

[1]) Ann. Chem. Pharm. **184**, 290.

[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **13**, 204.

[3]) Die Angaben, welche Spica für die Eigenschaften des Phenäthylamins macht, stimmen mit den oben für unsere Base gemachten recht gut überein; Bernthsen giebt an, dass das Platindoppelsalz des von ihm dargestellten Körpers sich leichter in Weingeist löse als in Wasser, was für das entsprechende Salz unserer Base nicht gilt.

daraus, dass die für ihre Darstellung verwendeten Präparate unserer Amidosäure nicht ganz frei von Beimengungen waren (der uns zur Verfügung stehende Vorrath reiner Substanz war nur ein beschränkter).

Aus den im Vorigen gemachten Mittheilungen ist zu schliessen, dass die Zersetzung unserer Amidosäure in der Hitze nach folgenden zwei Gleichungen vor sich geht:

1) $C_9H_{11}NO_2 = C_8H_{11}N + CO_2$.
2) $C_9H_{11}NO_2 = C_9H_9NO + H_2O$.

Es scheint sich hier eine Analogie mit der α-Amidopropionsäure (Alanin) zu ergeben, welche beim Erhitzen im Salzsäuregas unter Wasserabspaltung Lactimid $= C_3H_5NO$ liefert, während sie zugleich zum Theil in Aethylamin und Kohlensäure-Anhydrid zerfällt[1]), nach den Gleichungen:

1) $C_3H_7NO_2 = C_2H_7N + CO_2$.
2) $C_3H_7NO_2 = C_3H_5NO + H_2O$.

Das nach der Formel C_9H_9NO zusammengesetzte Zersetzungsprodukt unserer Amidosäure würde demgemäss als Phenyllactimid zu bezeichnen sein.

So viel über das Verhalten unserer Amidosäure. Wenn man nun die Frage aufwirft, welche Constitution dieselbe besitzt, so lautet die Antwort, dass sie höchst wahrscheinlich identisch mit der von E. Erlenmeyer und A. Lipp[2]) vor Kurzem synthetisch dargestellten Phenyl-α-Amidopropionsäure (Phenylalanin) ist — welche Verbindung in naher Beziehung zum Tyrosin steht (da letzteres auf Grund der von den genannten Forschern ausgeführten schönen Untersuchung als Paraoxyphenyl-α-Amidopropionsäure zu betrachten ist).[3]) Allerdings stimmen die Eigenschaften beider Substanzen nicht vollständig überein.[4]) Unsere Amidosäure scheidet sich aus verdünnten Lösungen in feinen Nadeln aus, welche Krystallwasser enthalten, während das syn-

---

[1]) Pren, Ann. Chem. Pharm. **134**, 372.
[2]) Ber. Berl. chem. Ges. **15**, 1006.
[3]) Das. **15**, 1544.
[4]) Ihre Identität erschien daher früher zweifelhaft (vergl. Tageblatt der 55. Naturforscherversammlung S. 168).

thetisch dargestellte Phenylalanin stets in glänzenden Blättchen erhalten wurde (welche im Aussehen mit den, aus heissen concentrirten Lösungen ausgeschiedenen wasserfreien Krystallen unserer Säure übereinstimmen). Das Kupfersalz unserer Säure (dargestellt durch Vermischen einer heissen wässrigen Lösung derselben mit Kupferacetat) ist wasserfrei, während das von E. Erlenmeyer und A. Lipp erhaltene Kupfersalz des Phenylalanins 2 Mol. Krystallwasser enthält, welche jedoch schon beim Trocknen über Schwefelsäure entweichen. Diesen Verschiedenheiten darf man aber wohl kein grosses Gewicht beilegen gegenüber der Thatsache, dass die Phenyl-α-Amidopropionsäure beim Erhitzen die gleichen Zersetzungsprodukte liefert, wie unsere Säure (nach einer brieflichen Mittheilung, welche Hr. Prof. Erlenmeyer uns zu machen die Güte hatte).[1]) Dies spricht dafür, dass die beiden Körper identisch sind. Zu letzterer Annahme wird man auch geführt durch die Thatsache, dass alle übrigen Isomeren, welche hier in Betracht kommen könnten[2]), in ihren Eigenschaften von unserer Amidosäure sehr weit abweichen.

Es verdient an dieser Stelle noch erwähnt zu werden, dass nach den von E. Baumann[3]) ausgeführten Versuchen unsere Phenylamidopropionsäure durch Einwirkung von Fäulnissfermenten Phenylessigsäure liefert. Dieser Vorgang ist nach den von E. Baumann (l. c.) gemachten Ausführungen analog der bei der Fäulniss stattfindenden Bildung von p-Oxyphenylessigsäure aus dem Tyrosin.

In einer kurzen Mittheilung, welche wir im Jahre 1881

---

[1]) Wir können dem hinzufügen, dass nach eigenen Versuchen, angestellt mit einer von Hrn. Prof. Erlenmeyer uns übersendeten Probe der Phenyl-α-Amidopropionsäure, die letztere beim Erhitzen im Glasröhrchen sich ebenso verhält, wie unsere Säure; insbesondere ist auch der Geruch der dabei auftretenden flüchtigen Produkte in beiden Fällen der gleiche.

[2]) Als solche sind zu nennen die Amidohydrozimmtsäure von E. Posen (Ann. Chem. Pharm. **195**, 143), die Amidohydratropasäure von Fittig u. Wurster (das. **195**, 158) und die α-Amidohydratropasäure von F. Tiemann (Ber. Berl. chem. Ges. **14**, 1981).

[3]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. **7**, 282.

über die Phenylamidopropionsäure gemacht haben[1]), wurde erwähnt, dass dieselbe vermuthlich auch unter den Produkten sich vorfindet, welche bei der Zersetzung der Eiweissstoffe durch Säuren und durch Barytwasser entstehen. Wir haben später an einem anderen Orte[2]) noch einige Thatsachen mitgetheilt, welche gleichfalls für diese Annahme sprechen. Hier gehen wir auf diese Frage deshalb nicht ein, weil wir sie demnächst in einer anderen Abhandlung ausführlicher zu behandeln gedenken.

Ueber die Quantität, in welcher die Phenylamidopropionsäure in den Lupinenkeimlingen enthalten ist, lassen sich genaue Angaben nicht machen. Aus den Axenorganen von Lupinenkeimlingen, welche 2—3 Wochen bei Lichtabschluss vegetirt hatten, erhielten wir pro 100 Thle. Trockensubstanz 1—2 Thle. des früher erwähnten Amidosäurengemenges.[3]) In diesem Gemenge machte die Phenylamidopropionsäure ohne Zweifel den in grösster Menge vorhandenen Bestandtheil aus. Ihre Trennung von den anderen, daneben vorhandenen Amidosäuren liess sich natürlich nicht ohne beträchtlichen Materialverlust bewerkstelligen, so dass die Ausbeute an reiner Substanz $^1/_2$ pCt. betrug.[4])

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **14**, 1785.

[2]) Tageblatt der Naturforscherversammlg. in Eisenach, letzte Nummer, S. 168.

[3]) Die verschiedenen Vegetationen von Lupinenkeimlingen, welche für unsere Versuche verwendet wurden, enthielten nicht stets den gleichen Gehalt an Amidosäuren — soweit sich dies nach den rohen Quantitätsbestimmungen, welche wir ausführten, beurtheilen lässt. Vielleicht war die Qualität der Samen von Einfluss (es kamen solche aus verschiedenen Jahrgängen zur Verwendung), vielleicht auch die Temperatur, bei welcher die Keimlinge gezogen wurden.

[4]) Um die oben mitgetheilten Untersuchungen ausführen zu können, hatten wir eine sehr grosse Menge von Lupinenkeimlingen nöthig. Das im Ganzen verarbeitete Quantum lufttrocknen Materials wog ungefähr 8 Kgrm.; davon fällt auf die Axenorgane, welche zur Gewinnung der oben beschriebenen Amidosäure benutzt wurden, nur etwa die Hälfte. Die frischen Keimlinge enthalten nach 2—3wöchentlicher Keimung bei Lichtabschluss nur 5—6 % Trockensubstanz. Zur Gewinnung von 8 Kgrm. Trockensubstanz sind demnach ungefähr 150 Kgrm. frische Keimlinge erforderlich.

Die Abscheidung der Amidosäuren aus den Extracten war ohne Zweifel eine unvollständige; in den dickflüssigen Mutterlaugen blieb jedenfalls ein ansehnlicher Theil jener, in unreinem Zustande leicht löslicher Stoffe zurück. Trotz der verhältnissmässig geringen Ausbeute wird daher vermuthlich der Gehalt der Lupinenkeimlinge an Phenylamidopropionsäure kein unbeträchtlicher sein.

Alle Vegetationen dieser Keimlinge, welche wir bis jetzt untersuchten, lieferten uns Phenylamidopropionsäure.

Die im Vorigen beschriebene Phenylamidopropionsäure wurde, wie sich aus den von uns gemachten Mittheilungen ergiebt, aus dem Kupfersalz gewonnen, welches sich ausschied, als die heisse wässrige Lösung des aus den Keimlingen dargestellten Amidosäurengemenges mit Kupferoxydhydrat gesättigt wurde. Ein beträchtlicher Theil der Amidosäuren blieb in Verbindung mit Kupfer in der von jenem Kupfersalz abfiltrirten tiefblauen Flüssigkeit gelöst. Ehe wir die Resultate mittheilen, welche bei Untersuchung dieser Lösung erhalten wurden, sind einige Vorbemerkungen über das Verhalten der Kupferverbindungen der Amidosäuren zu machen.

Bekanntlich geben viele von den bei der Eiweisszersetzung entstehenden Amidosäuren Kupferverbindungen, welche in Wasser sehr wenig löslich sind. Sättigt man z. B. eine Lösung von reiner Asparaginsäure in der Hitze mit Kupferoxydhydrat, so scheidet sich beim Erkalten jene Säure als Kupferverbindung fast vollständig aus; ähnlich verhält sich Glutaminsäure. Wird eine Lösung von reinem Leucin ebenso behandelt, so scheidet sich schon in der Wärme eine, auch mit heissem Wasser nicht wieder in Lösung zu bringende Kupferverbindung aus, welche aber nur einen Theil des Leucins enthält; der andere Theil desselben bleibt in der Flüssigkeit in Form einer löslichen Verbindung.

Die beschriebenen Erscheinungen treten aber nur auf, wenn man mit reinen Amidosäuren experimentirt. Gemenge verschiedener Amidosäuren verhalten sich in der Regel anders. Führt man z. B. ein Gemenge von Glutaminsäure und

Asparaginsäure in die Kupferverbindungen über, so erfolgt die Ausscheidung der letzteren beim Erkalten nur langsam und unvollständig. Ebenso ist es mit dem Leucin; wenn eine wässrige Lösung von unreinem, d. h. mit anderen Amidosäuren etc. gemengtem Leucin mit Kupferoxyd gesättigt wird, so scheidet sich beim Erkalten in der Regel gar kein Leucinkupfer aus; erst beim Eindampfen der Flüssigkeit erhält man eine Ausscheidung. Es hat den Anschein, als ob die Kupferverbindungen der Amidosäuren sich bis zu einem gewissen Grade gegenseitig in Lösung halten.[1])

Im Hinblick auf diese Thatsachen liess es sich von vornherein erwarten, dass auch das Kupfersalz der Phenylamidopropionsäure sich aus der blauen Lösung, welche wir beim Sättigen des Amidosäuregemenges mit Kupferoxydhydrat erhielten, beim Erkalten nicht vollständig ausscheiden würde. Ebenfalls war zu erwarten, dass etwa noch vorhandenes Leucin nicht, oder doch nur zum Theile, in den Kupferniederschlag eingehen würde. Diese Erwartungen wurden denn auch durch die Untersuchung des blauen Filtrats bestätigt. Als wir dasselbe im Wasserbade bis fast zur Trockne eindunsteten[2]) und die zurückgebliebenen Kupferverbindungen mit heissem Wasser behandelten, waren dieselben nicht vollständig wieder in Lösung zu bringen, es blieb ein nicht unbeträchtlicher Rückstand. Derselbe lieferte bei der Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff ein Amidosäuregemenge, in welchem neben Phenylamidopropionsäure auch Leucin nicht zu fehlen schien; denn dieses Gemenge gab beim Erhitzen im Röhrchen ein starkes weisses, wolliges Sublimat. Um dieses Gemenge noch auf Phenylamidopropionsäure zu verarbeiten, wurde es in Wasser gelöst und die heisse Lösung mit Kupferacetat vermischt; der dabei erhaltene Niederschlag lieferte bei der Zersetzung Phenylamido-

[1]) Diese Erscheinung ist früher schon von Hofmeister (Zur Kenntniss der Amidosäuren, Ann. Chem. Pharm. 189, 6) constatirt worden.

[2]) Schon während des Eindunstens entstanden am Rande der Flüssigkeit und auf der Oberfläche Ausscheidungen einer krystallinischen Kupferverbindung.

propionsäure; doch war das so erhaltene Präparat auch nach dem Umkrystallisiren vermuthlich noch unrein (gemengt mit einer geringen Menge anderer Amidosäuren). Der grössere Theil der in der früher erwähnten Lösung enthaltenen Kupferverbindungen war auch nach dem Eindunsten durch heisses Wasser leicht wieder in Lösung zu bringen. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde vermittelst Schwefelwasserstoff vom Kupfer befreit und sodann zur Krystallisation verdunstet, die dabei resultirende, undeutlich krystallinische Masse mehrmals aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Sie verwandelte sich hierbei in eine aus durchscheinenden, glänzenden Blättchen bestehende Substanz, welche im Aussehen sehr grosse Aehnlichkeit mit Leucin zeigte; sie löste sich ziemlich leicht in Wasser, wenig in starkem Weingeist, ziemlich leicht in heissem verdünntem Weingeist. Auch beim Erhitzen im Röhrchen war kein Unterschied vom Leucin zu bemerken; die erwähnte Substanz verflüchtigte sich vollständig zu einem weissen wolligen Sublimat; bei stärkerem Erhitzen trat ein Geruch auf, der ähnlich demjenigen, welchen Leucin bei der Zersetzung entwickelt. Eine Verschiedenheit vom Leucin aber zeigte sich im Verhalten gegen Kupferoxydhydrat; es erfolgte keine Ausscheidung einer schwer löslichen Kupferverbindung, als die wässrige Lösung der Krystalle mit Kupferoxydhydrat gesättigt wurde; ebenso wenig beim Erhitzen dieser Lösung mit Kupferacetat. Dass hier in der That eine vom Leucin verschiedene Amidosäure vorlag, wurde bewiesen durch die Elementaranalyse; dieselbe lieferte Zahlen, welche auf die Zusammensetzung der Amidovaleriansäure ($= C_5H_{11}NO_2$) passen, wie die folgenden Mittheilungen beweisen:

1) 0,2018 Grm. Subst. gaben 0,3810 Grm. CO_2 und 0,1750 Grm. H_2O = 51,48 % C und 9,66 % H.

2) 0,1892 Grm. Subst. gaben 0,3560 Grm. CO_2 und 0,1650 Grm. H_2O = 51,31 % C und 9,68 % H.

	Berechnet für $C_5H_{11}NO_2$.	Gefunden. 1.	2.
C	= 51,28 %	51,48	51,31
H	= 9,40 „	9,66	9,68
N	= 11,96 „	—	—
O	= 27,36 „	—	—

Um noch eine Bestätigung für die obige Formel zu erhalten, wurde die Stickstoffmenge bestimmt, welche unsere Säure nach dem Verfahren von R. Sachsse u. W. Kormann[1]) mit salpetriger Säure entwickelte. Wir erhielten folgende Zahlen:

a) 0,1910 Grm. Subst. gaben 40,2 Ccm. N bei 12° und 730 Mm. Bar. = 0,04592 Grm. N.

b) 0,2130 Grm. Subst. gaben 48,3 Ccm. N bei 15° und 728 Mm. Bar. = 0,05414 Grm. N.

Unter der, den Verhältnissen entsprechenden Annahme, dass die Hälfte dieser Stickstoffmenge aus der angewendeten Amidosäure stammt[2]), gelangt man zu dem Resultat, dass 100 Thle. der letzteren im Mittel 12,35 Thle. N geliefert haben, während sie nach der Theorie 11,96 Thle. N enthalten.

Als die Amidosäure in überschüssiger Salzsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volum eingedunstet und dann über Schwefelsäure gestellt wurde, schied sich eine Verbindung mit Salzsäure in kleinen prismatischen Krystallen aus. Die letzteren waren leicht löslich in Wasser und in Alkohol, aber nicht zerfliesslich. Nachdem sie noch einmal umkrystallisirt, dann über Aetzkali und über Schwefelsäure getrocknet worden waren, wurde ihr Chlorgehalt bestimmt:

0,3020 Grm. Subst. gaben 0,2757 Grm. AgCl = 0,0682 Grm. Cl.

Berechnet für $C_5H_{11}NO_2HCl$.	Gefunden.
Cl = 23,20 %	22,6 %

Beim Verdunsten einer mit Platinchlorid versetzten weingeistigen Lösung der Salzsäureverbindung scheidet sich ein Platindoppelsalz in gelbrothen, sehr leicht löslichen Krystallen aus.

---

[1]) Diese von Heinrich, E. Kern u. A. geprüfte Methode liefert für die Amidosäuren der Leucin- und der Asparaginsäure-Reihe, für Tyrosin u. s. w. brauchbare, wenn auch meist ein wenig zu hohe Resultate.

[2]) Da die Zersetzung mit salpetriger Säure nach folgender Gleichung vor sich gehen muss:

$$C_5H_{11}NO_2 + HNO_2 = C_5H_{10}O_3 + 2N + H_2O.$$

Aus einer in der Wärme mit Kupferoxydhydrat gesättigten Lösung der Amidosäure erfolgt auch beim Erkalten keine Ausscheidung. Dunstet man aber die lasurblaue Flüssigkeit im Wasserbade ein, so beginnt nach einiger Zeit schon in der Wärme ein ziemlich schwer lösliches, krystallinisches Kupfersalz sich auszuscheiden. Durch heisses Wasser liess sich dasselbe vollständig wieder in Lösung überführen.

Auf Grund der vorstehenden Mittheilungen ist der im Vorigen beschriebene Körper für Amidovaleriansäure zu erklären. Allerdings ist darauf aufmerksam zu machen, dass die für seine Darstellung verwendete Methode keine ganz sichere Garantie für die Gewinnung eines reinen, aus einer chemisch einfachen Substanz bestehenden Produktes giebt. Die über seine Eigenschaften gemachten Beobachtungen geben aber keine Veranlassung, ihn für ein Gemenge mehrerer Amidosäuren zu erklären. Hätte er z. B. aus äquivalenten Mengen von Leucin und Amidobuttersäure bestanden (was der Elementarzusammensetzung nach möglich ist), so würden wir doch wohl bei Sättigung seiner Lösung mit Kupferoxydhydrat Leucinkupfer erhalten haben.[1]) Die glänzenden Blättchen, in denen die fragliche Substanz aus heissem verdünnten Weingeist krystallisirte, erschienen unter dem Vergrösserungsglase als eine homogene Masse. Gemenge von Amidosäuren krystallisiren nach den von uns gemachten Erfahrungen in der Regel weit schlechter.

Amidovaleriansäure (auch Butalanin genannt) ist früher in Pflanzen noch nicht aufgefunden worden, so weit unser Wissen reicht; dagegen ist sie durch v. Gorup-Besanez[2]) aus dem Inhalte der Pankreasdrüse vom Ochsen abgeschieden worden; ferner findet sie sich nach den Untersuchungen Schützenberger's[3]) unter den Produkten, welche bei der Zersetzung des Albumins durch Barytwasser ent-

[1]) Wäre dasselbe etwa durch das Kupfersalz einer daneben vorhandenen Amidosäure in Lösung gehalten worden, so hätte es doch beim Eindunsten der Lösung und Behandeln des Rückstandes mit Wasser zum Theil zurückbleiben müssen.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **98**, 1.

[3]) Ann. chim. phys. [5] **16**, 283.

stehen. Auf synthetischem Wege sind bis jetzt zwei Isomere dargestellt worden, nämlich die Amidoisovaleriansäure von Clark und Fittig[1]) und die Normalamidovaleriansäure von A. Lipp.[2])

Aus den in der Abhandlung Lipp's enthaltenen Mittheilungen ist zu ersehen, dass die v. Gorup-Besanez beschriebene Amidovaleriansäure in ihren Eigenschaften mit keiner der beiden synthetisch dargestellten Isomeren genau übereinstimmt, so dass man sie nicht für identisch mit einer derselben erklären kann. Schützenberger's Butalanin könnte vielleicht mit der Normalamidovaleriansäure identisch sein; doch lässt sich etwas ganz Bestimmtes darüber nicht aussagen, da Schützenberger über die Eigenschaften jener Substanz nur wenige Angaben gemacht hat.

Die aus den Lupinenkeimlingen abgeschiedene Amidovaleriansäure zeigt in ihren Eigenschaften merkliche Verschiedenheiten von der gleichnamigen Säure v. Gorup's; der Normalamidovaleriansäure ist sie sehr ähnlich — nach einer Vergleichung beider Körper, welche Herr A. Lipp unter Benutzung einer von uns übersendeten Probe unserer Säure auszuführen die Güte hatte. Indessen kann man beide Körper nicht für identisch erklären, so lange nicht constatirt ist, dass dieselben die gleichen Zersetzungsprodukte geben.

Phenylamidopropionsäure und Amidovaleriansäure sind diejenigen Bestandtheile des früher erwähnten, aus den Axenorganen der Lupinenkeimlinge abgeschiedenen Amidosäuregemenges, welche isolirt werden konnten. Dass neben denselben wahrscheinlich auch etwas Leucin vorhanden war, ist früher erwähnt worden; es gelang uns aber nicht, dasselbe von den anderen Amidosäuren zu trennen. Dagegen erhielten wir bei Verarbeitung eines aus den Cotyledonen der Lupinenkeimlinge dargestellten alkoholischen Extractes eine Ausscheidung, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus ammoniakalischem Weingeist die Eigen-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **139**, 200.

[2]) Das. **211**, 354.

schaften des Leucins besass. Diese Substanz krystallisirte in kleinen Blättchen, welche beim Erhitzen im Glasröhrchen vollkommen das Verhalten des Leucins zeigten; als ihre wässrige Lösung in der Hitze mit Kupferoxydhydrat gesättigt wurde, schied sich eine dem Leucinkupfer gleichende Verbindung aus (Unterschied von Amidovaleriansäure). Wir erhielten diese Substanz aber nicht in genügender Menge, um ihre Identität mit Leucin auch durch die Elementaranalyse constatiren zu können.

Tyrosin fand sich in den Keimlingen jedenfalls nur in höchst geringer Menge vor. In keinem Falle haben wir beim Umkrystallisiren des früher erwähnten Amidosäurengemenges Krystalle erhalten, welche die Eigenschaften des Tyrosins zeigten; dass aber dieser Stoff nicht vollständig fehlte, scheint sich daraus zu ergeben, dass sowohl das rohe Amidosäuregemenge, als auch die beim Umkrystallisiren desselben zuerst erhaltenen Produkte mit Millon'schem Reagens schwache Rothfärbung gaben.

Da sowohl die Kürbiskeimlinge wie die Rüben neben Glutamin eine geringe Asparaginmenge enthalten, da ferner nach den Angaben von v. Gorup-Besanez in den asparaginhaltigen Wickenkeimlingen auch ein wenig Glutamin sich vorfindet, so erschien es von vornherein nicht unwahrscheinlich, dass auch in den Lupinenkeimlingen dieser Stoff das Asparagin begleitet, wenn auch vielleicht nur in geringer Quantität. Den Beweis dafür haben wir aber nicht beizubringen vermocht. Wir hofften Glutaminsäure zu erhalten, wenn wir einen Extract aus den Lupinenkeimlingen, aus welchem zuvor das Asparagin durch Krystallisation möglichst vollständig entfernt worden war, nach demjenigen Verfahren auf Glutaminsäure verarbeiteten, welches wir früher auf die Extracte aus Kürbiskeimlingen und auf den Rübensaft angewendet haben. Allerdings konnten wir so nicht reine Glutaminsäure, sondern nur ein Gemenge derselben mit Asparaginsäure erhalten; es erschien jedoch möglich, eine, wenn auch nur partielle, Trennung dieser beiden Säuren zu bewerkstelligen. Trotz vielfacher Versuche vermochten wir

aber auf diesem Wege Glutaminsäure nicht zu gewinnen.[1]) Dieses negative Ergebniss berechtigt wohl nicht zu der Schlussfolgerung, dass Glutamin in den Keimlingen ganz fehlte (denn es ist ohne Zweifel kaum möglich, sehr geringe Glutaminsäure-Quantitäten aus den Extracten zur Abscheidung zu bringen, da es an einem dafür geeigneten Fällungsmittel fehlt); jedenfalls aber kann dieser Stoff nur in sehr geringer Menge vorhanden gewesen sein.

Von G. Salomon[2]) ist bekanntlich nachgewiesen worden, dass in den Keimlingen der Lupinen und anderer Gewächse Xanthin-Körper (Hypoxanthin und Xanthin) sich vorfinden. Auch in den von uns untersuchten Keimlingen waren solche Stoffe vorhanden. Zum Nachweis derselben benutzten wir das von dem genannten Forscher angegebene Verfahren. Die zerkleinerten Keimlinge wurden mit Wasser extrahirt, der Extract bis zum Syrup eingedunstet, der letztere mehrere Male mit Weingeist ausgekocht; die vereinigten weingeistigen Auszüge wurden eingedunstet, die wässrige Lösung des dabei verbliebenen Rückstandes mit Ammoniak und Silbernitrat versetzt. Es schied sich ein flockiger oder gallertartiger Niederschlag aus. Wir lösten denselben nach dem Abfiltriren und Auswaschen in heisser Salpetersäure von 1,1 spec. Gew. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten feine Krystalle aus, welche unter dem Mikroskop die Formen des salpetersauren Silber-Hypoxanthins zeigten. Die von denselben abfiltrirte Flüssigkeit gab auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag (Xanthin-Silber?). Sowohl in den Cotyledonen wie in den Axenorganen der Keimlinge fanden sich die genannten Stoffe vor. Die Quantität derselben war gering. Aus 50 Grm. der lufttrocknen Cotyledonen erhielten wir 0,057 Grm. der oben erwähnten Silberverbindung (= 0,025 Grm. Hypoxanthin).

Dass auch Lecithin in den von uns untersuchten

---

[1]) Wir hatten einige Male eine geringe Menge eines Kupfersalzes in den Händen, welches uns glutaminsaures Kupfer zu sein schien; diese Annahme liess sich jedoch nicht erweisen.

[2]) Verhandlungen d. physiolog. Gesellschaft in Berlin, 1880—81, No. 2 u. 3.

Keimlingen sich vorfindet, ist aus folgenden Beobachtungen zu schliessen: Aus den Extracten, welche durch Behandeln der fein zerriebenen Axenorgane mit heissem Weingeist erhalten wurden, schieden sich beim Erkalten weisse Flocken ab, welche sich (nachdem sie abfiltrirt, gewaschen und zwischen Filtrirpapier abgepresst worden waren) als stickstoffhaltig erwiesen und beim Verbrennen unter Zusatz von Soda und Salpeter einen phosphorsäurehaltigen Rückstand gaben. Beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge entwickelten sie den Geruch nach Häringslake (nach Trimethylamin). Sie lösten sich nicht in Aether, dagegen in warmem Weingeist; die Lösung lieferte beim Erkalten eine nicht deutlich krystallinische Ausscheidung. Dass diese Substanz ein Lecithin war, dürfte wohl kaum zweifelhaft sein.

Ammoniaksalze finden sich in den frischen Keimlingen entweder gar nicht oder doch wenigstens nur in höchst geringer Menge[1]) vor. Die getrockneten Keimlinge enthielten stets etwas Ammoniak, vermuthlich deshalb, weil während des Trocknens ein geringer Theil des vorhandenen Asparagins (oder anderer stickstoffhaltiger Substanzen?) unter Ammoniakbildung zersetzt wurde.

Wir haben endlich unsere Keimlinge auch auf Peptone untersucht. Die dabei erhaltenen Resultate theilen wir nur in aller Kürze mit, da sie an einem anderen Orte[2]) ausführlich publicirt worden sind. Wässrige Auszüge der frischen Keimlinge, welche durch Behandeln mit Bleioxydhydrat nach Hofmeister's Methode[3]) von den Eiweissstoffen befreit worden waren, gaben auf Zusatz von Natronlauge und verdünnter Kupferlösung stets die Rothfärbung, welche die Anwesenheit von Peptonen anzeigt; dieselbe war jedoch immer eine so

---

[1]) In den wässrigen, vermittelst Bleiessig vom Eiweiss befreiten Extracten aus frischen Lupinenkeimlingen vermochten wir u. a. mit dem Nessler'schen Reagens keine deutliche Ammoniakreaction zu erhalten; diese Extracte färben sich gelb auf Zusatz von Alkalien, die Färbung ändert sich aber gar nicht, wenn man sodann Nessler'sches Reagens zusetzt.

[2]) Journ. f. Landwirthsch. **1881**, S. 285.

[3]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. **2**, 288.

schwache, dass nur eine sehr geringe Peptonmenge vorhanden sein konnte. Da es möglich erschien, dass durch die Behandlung der Extracte mit Bleioxydhydrat ein Theil der Peptone ausgefällt worden war, so wurden weitere Versuche in der Weise angestellt, dass die Extracte zur Entfernung der Eiweissstoffe nur mit Bleizucker versetzt, die Filtrate mit Phosphorwolframsäure behandelt, die so erhaltenen Niederschläge mit Barytwasser zersetzt, die von den unlöslichen Bariumverbindungen abfiltrirten Flüssigkeiten auf Peptone geprüft wurden. In späteren Versuchen benutzten wir zur Abscheidung der Eiweissstoffe auch noch das von E. Salkowski[1]) empfohlene Verfahren. Die Extracte wurden mit Kochsalz gesättigt und mit einer Mischung von concentrirter Kochsalzlösung und Eisessig versetzt. Zu den Filtraten fügten wir Phosphorwolframsäure zu; die Niederschläge wurden mit Barytwasser zerlegt, die so erhaltenen Flüssigkeiten auf Peptone geprüft.

Nach diesen Methoden konnten wir in allen Extracten Peptone nachweisen. Ueber die Quantität derselben suchten wir uns durch colorimetrische Bestimmungen annähernden Aufschluss zu verschaffen (indem wir die Färbungen, welche die peptonhaltigen Flüssigkeiten auf Zusatz von Kupferlösung annahmen, mit denjenigen von Fibrinpeptonlösungen verschiedener Concentration verglichen). Der Peptongehalt, welcher sich auf Grund dieser Bestimmungen für die Trockensubstanz der Keimlinge verschiedenen Alters berechnete, betrug im Maximum 0,5—0,6 %. Es war danach höchstens ca. 0,1 % Stickstoff in Form von Peptonen vorhanden, während der Gehalt der Keimpflanzentrockensubstanz an Gesammtstickstoff 10—12 % betrug.[2])

---

[1]) Welches vor Kurzem noch wieder von Schmidt-Mülheim verwendet worden ist (Archiv d. Physiol. 28, 287).

[2]) In den Niederschlag, welchen Phosphorwolframsäure in einem aus den Cotyledonen der Lupinenkeimlinge dargestellten wässrigen Extract hervorbringt, geht ein sehr beträchtlicher Theil des Gesammtstickstoffs (bis zu 34 % desselben) ein (vgl. Landw. Versuchsstat. 26, 238). Peptone, Körper der Xanthingruppe und Alkaloïde — Stoffe, deren Fällbarkeit durch Phosphorwolframsäure bekannt ist — finden

Wenn wir die Resultate der im Vorigen beschriebenen Untersuchungen überblicken, so ergiebt sich, dass die Axenorgane der Lupinenkeimlinge nach 2—3wöchentlicher Dauer der Keimung ausserordentlich viel Asparagin enthalten, daneben nicht ganz unbeträchtliche Mengen von Phenylamidopropionsäure und Amidovaleriansäure. Leucin und Tyrosin sind wahrscheinlich vorhanden, aber nur in sehr geringer Quantität und konnten nicht bestimmt nachgewiesen werden.

Die Cotyledonen enthalten viel weniger Asparagin als die Axenorgane, immerhin ist dieser Stoff nach 2—3wöchentlicher Dauer der Keimung in ansehnlicher Quantität vorhanden. Amidosäuren (haupsächlich Leucin?) liessen sich aus den Cotyledonen nur in sehr geringer Menge gewinnen.

Körper der Xanthingruppe sind sowohl in den Cotyledonen wie in den Axenorganen vorhanden. Lecithin ist in den letzteren nachgewiesen und fehlt vermuthlich auch in den Cotyledonen nicht.

Peptone finden sich in den verschiedenen Theilen der Keimlinge vor, aber nur in geringer Menge.

Ueber die Bildungsweise der in den Keimlingen aufgefundenen stickstoffhaltigen Stoffe sind noch folgende Bemerkungen zu machen: Das Asparagin kann nur aus den Eiweissstoffen gebildet worden sein; denn die ungekeimten Samen enthalten nicht-eiweissartige Stickstoffverbindungen nur in so geringer Menge, dass der Stickstoff derselben nicht entfernt zur Lieferung der grossen Stickstoffquantität hinreicht, welche sich nach mehrwöchentlicher Dauer der Keimung in Form von Asparagin vorfindet. Ueber die Entstehung der Amidosäuren lässt sich zwar etwas absolut Sicheres nicht aussagen; da jedoch in den ungekeimten Samen Amidosäuren nicht aufzufinden waren, da ferner Stoffe der gleichen Art bei der

---

sich in den Keimlingen nur in geringer Menge vor; der auf diese Substanzen fallende Stickstoff kann im Ganzen nur einige Zehntel Procent der Keimpflanzentrockensubstanz betragen. Es müssen demnach in den Cotyledonen noch lösliche stickstoffhaltige Stoffe von unbekannter Natur (peptonähnliche Stoffe?) vorhanden sein, welche durch Phosphorwolframsäure gefällt werden.

Zersetzung der Eiweisssubstanzen durch Säuren und Alkalien entstehen, so muss es gewiss für sehr wahrscheinlich erklärt werden, dass die in den Keimlingen aufgefundenen Amidosäuren einem während des Keimungsprocesses erfolgten Zerfall von Eiweissstoffen ihre Entstehung verdanken.

Dass die Körper der Xanthingruppe bei der Zersetzung des Nucleïns sich bilden, ist bekanntlich von A. Kossel[1]) nachgewiesen worden.

Zürich, agriculturchem. Laboratorium des Polytechnikums, im März 1883.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium von Prof. Alexander Saytzeff zu Kasan.

11. Ueber das Brechungsvermögen organischer Verbindungen in Lösungen.

Vorläufige Mittheilung

von

J. Kanonnikoff.

Nach Landolt's und Brühl's Untersuchungen hat die Erforschung des Brechungsvermögens chemischer, zumal organischer Verbindungen sehr an Bedeutung gewonnen. Zum Zwecke einer weiteren Aufklärung der von ihnen angeregten Frage unterwarf ich die bei der Untersuchung des Brechungsvermögens organischer Verbindungen bereits erzielten Resultate einer eingehenden Prüfung, deren Ergebniss ich zum Gegenstande einer vorläufigen Mittheilung[2]) machte. In der Meinung, dass das Wesentlichste in der Frage über das Brechungsvermögen der Flüssigkeiten hinreichend aufgeklärt sei, wandte ich mich in der letzten Zeit an die Un-

---

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. **5**, 267 und **6**, 422.

[2]) Journal russ. chem. Ges. **13**, 268; auch Ber. Berl. chem. Ges. **14**, 1697.

tersuchung des Brechungsvermögens verschiedener Körper in Lösungen, wobei ich mich der Formel von Biot:

$$\frac{n'-1}{d'} = \frac{100\frac{N-1}{D} - (100-p)\frac{n-1}{d}}{p}$$

bedient. In dieser Formel bedeutet $\frac{n'-1}{d'}$ das specifische Brechungsvermögen der gelösten Substanz, $\frac{n-1}{d}$ — das des Auflösungsmittels, $\frac{N-1}{D}$ — das der Lösung und p die Quantität des gelösten Körpers in 100 Theilen der Lösung.

Ich habe schon recht viele Substanzen in der angegebenen Richtung untersucht und bin zu dem Resultate gelangt, dass das specifische Brechungsvermögen der Körper ganz genau aus dem ihrer Lösungen berechnet werden kann, wenn nur die aufgelöste Substanz auf das Lösungsmittel nicht einwirkt. So erhielt ich z. B. für den Rohrzucker folgende Werthe:

	Die Menge des Zuckers in der Lösung.	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$P\frac{n_\alpha - 1}{d}$
1.	8,70 %	0,3509	120,00
2.	11,48 „	0,3541	120,17
3.	15,00 „	0,3500	119,70
4.	20,30 „	0,3493	119,40

Aus der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ berechnet, wird $R_{n_\alpha} = 119{,}4$ gefunden. Für Chinasäure fand ich:

	Die Menge der Säure in der Lösung.	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$P\frac{n_\alpha - 1}{d}$
1.	17,95 %	0,3532	67,81
2.	9,98 „	0,3537	67,91

Aus der Formel $C_7H_{12}O_6$ berechnet, wird $R_{n_\alpha} = 68{,}0$ gefunden.

Dieser Fall ist insofern interessant, als durch ihn die Meinung von der Abwesenheit der doppelten Bindungen in der Chinasäure, gleichwie die Meinung von der Abwesenheit des Einflusses der ringförmigen Bindung der Kohlen-

stoffatome, wie dieses schon Brühl[1]) annahm, bekräftigt wird.

Zu gleichen Resultaten gelangte ich bei der Untersuchung des Brechungsvermögens des Camphers, Monobromcamphers, Quercits, des Dulcits, Erythrits, der Camphersäure, Oxalsäure, des Chlorhydrats und vieler anderer Substanzen, wie dieses ausführlich in einer Abhandlung, die ich zu veröffentlichen beabsichtige, mitgetheilt werden soll. — Weil aber augenblicklich das mir zu Gebote stehende Material noch zu gering ist, so sehe ich mich veranlasst, meine Untersuchungen in der angedeuteten Richtung noch fortzusetzen.

---

12. Ueber eine bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols als Nebenprodukt erhaltene Substanz;

von

W. Dieff.

Bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols wurde mehrere Male ein Nebenprodukt beobachtet, welches zum grössten Theil bei einer Temperatur von 165° bis 185° siedet. Dabei wurde auch bemerkt, dass diese Substanz in dem Falle erhalten wurde, wenn das zur Reaction benutzte Jodallyl nicht rein war, sondern Jodisopropyl als Beimischung enthielt.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung und Constitution des oben genannten Produktes, wie auch seines Bildungsprocesses, wurden von mir unter Anleitung des Herrn Professor Alexander Saytzeff folgende Versuche angestellt.

Bestimmung der Zusammensetzung. Das Produkt vom Siedepunkt 165°—185° wurde rectificirt, wobei als Hauptportion eine Flüssigkeit von dem Siedepunkt 170° bis

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **200**, 228.

180° isolirt wurde. Aus derselben wurden durch wiederholtes Fractioniren zwei Portionen erhalten: a) mit dem Siedepunkte 174°—176°, und b) mit dem Siedepunkte 176°—177°. Die Analysen dieser beiden Fractionen gaben folgende Resultate:

Analysen der Fraction a (174°—176°):

1) 0,1475 Grm. der Substanz gaben 0,412 Grm. CO_2 u. 0,172 Grm. H_2O.
2) 0,1655 „ „ „ „ 0,466 „ „ „ 0,1915 „ „
3) 0,2340 „ „ „ „ 0,6565 „ „ „ 0,272 „ „

In Procenten:

	1.	2.	3.
C	76,17	76,79	76,51
H	12,95	12,85	12,91

Analysen der Fraction b (176°—177°):

1) 0,1227 Grm. der Substanz gaben 0,35 Grm. CO_2 u. 0,1462 Grm. H_2O.
2) 0,1738 „ „ „ „ 0,4970 „ „ „ 0,2070 „ „
3) 0,1735 „ „ „ „ 0,4925 „ „ „ 0,2050 „ „
4) 0,1554 „ „ „ „ 0,4425 „ „ „ 0,1870 „ „

In Procenten:

	1.	2.	3.	4.
C	77,79	77,98	77,41	77,65
H	13,23	13,23	13,12	13,36

Aus Portion a (Siedep. 174°—176°) wurde durch neues Fractioniren ein Theil mit dem Siedepunkte 175°—176° isolirt. Die Analyse dieser Fraction gab folgende Zahlen:

1) 0,1345 Grm. der Substanz gaben 0,3800 Grm. CO_2 u. 0,1650 Grm. H_2O
2) 0,2195 „ „ „ „ 0,6185 „ „ „ 0,2705 „ „
3) 0,1345 „ „ „ „ 0,3809 „ „ „ 0,1655 „ „

In Procenten:

	1.	2.	3.
C	77,05	76,85	77,23
H	13,63	13,69	13,67

Zur Controle der früheren Analysen wurde durch Rectificiren aus den Fractionen mit dem Siedepunkte 175°—176° und mit dem Siedepunkte 176°—177° noch eine neue Portion

von dem Siedepunkte 176° isolirt.[1]) — Die Analysen dieser letzten Portion gaben folgende Zahlen:

1) 0,1405 Grm. der Substanz gaben 0,3980 Grm. CO_2 u. 0,1705 Grm. H_2O.
2) 0,1705 „ „ „ „ 0,4845 „ „ „ 0,2040 „ „
3) 0,1710 „ „ „ „ 0,4830 „ „ „ 0,2085 „ „
4) 0,1695 „ „ „ „ 0,4800 „ „ „ 0,2010 „ „

In Procenten:

	1.	2.	3.	4.
C	77,25	77,49	77,03	77,23
H	13,48	13,29	13,54	13,17

Der bei den Analysen der Portionen mit dem Siedepunkte 175°—176°, Siedep. 176°—177° und Siedep. 176° erhaltene Procentgehalt ist, wie ersichtlich, wenig von einander verschieden und, als Mittelzahl, berechnet sich aus denselben ein Procentgehalt von

C	77,34
H	13,40

Diese Resultate stimmen annähernd auf vier Verbindungen folgender Zusammensetzung:

	Gefunden als Mittelzahl.	Berechnet für 1. $C_9H_{18}O$	2. $C_{10}H_{20}O$	3. $C_{11}H_{22}O$	4. $C_{12}H_{24}O$
C	77,34	76,05	76,92	77,64	78,26
H	13,40	12,67	12,82	12,94	13,04

Nach meiner Meinung kann man dem von mir untersuchten Produkte mit Wahrscheinlichkeit nur die durch die erste und vierte Formel ausgedrückte Zusammensetzung geben, da anderenfalls, wenn man nämlich die besser stimmende zweite und dritte Formel annimmt, bei der Bildung des von mir analysirten Produktes eine Spaltung des Kohlenstoffkerns wenigstens des einen der Ingredienzien:

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CO, \qquad \begin{matrix}CH_2\\|\\CH\\|\\CH_2J\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}CH_3\\|\\CHJ\\|\\CH_3\end{matrix}$$

[1]) Das Thermometer befand sich in den Dämpfen bis 50°, die Temperatur am Destillirgefässe war 35°, Barom. 737,4 Mm. bei 0°.

angenommen werden müsste, was hierbei nicht leicht zulässig ist.

Um nun die Frage zu entscheiden, welcher von jenen beiden (der ersten und vierten) Formeln die Zusammensetzung des oben genannten Produktes wirklich entspricht, wurde von mir die Dampfdichtebestimmung nach A. W. Hofmann bei der Siedetemperatur des Anilins sowohl der Fraction Siedep. 174°—176°, als auch der Fraction Siedep. 176° vorgenommen.

	Fraction Sdp. 174°—176°.		Fraction Sdp. 176°.	
Substanz	0,0735	Grm.	0,0555	Grm.
Volumen des Dampfes bei 184°	94,2	Ccm.	87,4	Ccm.
Höhe d. Quecksilbersäule bei 184°	491	Mm.	532	Mm.
„ „ „ „ 25°	100	„	b. 36° 100	„
Barometer auf 0° reducirt	737,7	„	752,8	„
Spannkraft des Quecksilberdampfes bei 184°	12,54	Mm.		

Daraus berechnet sich:

	1.	2.
Dampfdichte auf Luft bezogen	5,11	4,97
„ „ Wasserstoff bezogen	73,76	71,74
Moleculargewicht	147,52	143,48

Die berechneten Moleculargewichte sind:

Für die Verbindung $C_9H_{18}O$ 142
„ „ „ $C_{12}H_{24}O$ 184

Vergleicht man die gefundenen Zahlen mit den berechneten, so findet sich eine hinreichende Uebereinstimmung nur mit der Formel $C_9H_{18}O$. Wir glauben, dass die Zahlen darum nicht in gutem Einklange stehen, weil das Produkt den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ als Beimischung enthält, welcher durch Reaction von Jodallyl und Aceton auf Zink als Nebenprodukt sich bilden kann. Für die Richtigkeit dieser Voraussetzung spricht noch der Umstand, dass die Siedetemperatur dieses Kohlenwasserstoffs: $C_{12}H_{20}$[1]) sehr nahe dem Siedepunkte der von mir analysirten Substanz liegt, und die Isolirung eines von den anderen nicht ganz sicher aus-

[1]) Nach den Angaben von Prof. A. Saytzeff u. W. Nikolsky siedet die Verbindung $C_{12}H_{20}$ bei 197° (vergl. die folgende Abhandlung)

geführt werden konnte, da uns verhältnissmässig wenig Material zur Verfügung stand. Dieser Beimischung ist es auch wahrscheinlich zuzuschreiben, dass bei den Analysen ein grösserer Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff erhalten wurde, als der Formel $C_9H_{18}O$ entspricht.

Zur Bestimmung der Natur des Produktes $C_9H_{18}O$ unternahm ich vor Allem eine Untersuchung, durch welche bestimmt werden sollte, ob die analysirte Verbindung gesättigt oder ungesättigt ist. Zu diesem Zwecke habe ich anfangs das Lichtbrechungsvermögen und nachher das Verhalten des Produktes gegen Brom studirt.

Lichtbrechungsvermögen des Produktes. Meine Bestimmungen wurden unter Mitwirkung des Herrn J. Kanonnikoff mit einem Spektrogoniometer (von Fuess in Berlin verfertigt) ausgeführt. Alle Beobachtungen wurden für Wasserstofflinien, wie mit der reinen Substanz, so auch mit seiner Auflösung in Benzol ausgeführt, da das specifische Lichtbrechungsvermögen der Substanz sehr leicht aus dem specifischen Lichtbrechungsvermögen der Lösung berechnet werden kann.[1])

Das zur Auflösung angewandte Benzol hatte bei 0° 0,9000 und bei 20° 0,8818 specifisches Gewicht, sein Lichtbrechungsindex waren: $n_\alpha = 1{,}49690$, $n_D = 1{,}50165$ und $n_\beta = 1{,}51324$; $A = 1{,}47709$.

Die Brechungsindices und das spec. Gewicht der reinen Substanz, sowie auch ihrer Lösung in Benzol wurden bei gleicher Temperatur mit einer und derselben Portion (Siedep. 176°) bestimmt.

Die Resultate folgen in Tabelle A (Seite 369).

Aus dem specifischen Brechungsvermögen der Lösungen wurden nach der von Biot gegebenen Formel die specifischen Brechungsvermögen der aufgelösten Substanzen berechnet.

Auf diese Weise fand ich für die gelöste Substanz: (Siehe Tabelle B, Seite 369)

---

[1]) Siehe die vorhergehende Notiz von J. Kanonnikoff.

Tabelle A.

Namen.	d	n_α	n_β	A	B	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{n_\alpha - 1}{d}$	Rn_α	Diff.	$P\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
Reine Substanz bei 17,8°	0,8290	1,43350	1,44617	1,41814	0,6626	0,5229	0,5043	74,25	71,2	+ 3,05	71,61	69,67	+ 1,94
Die Lösung No. 1 Benzol 68,52 % Substanz 31,48 „	0,8620	1,47520	1,48910	1,45835	0,7269	0,5512	0,5316	—	—	—	—	—	—
Die Lösung No. 2 Benzol 81,2 % Substanz 18,8 „	0,8710	1,48355	1,49841	1,46553	0,7772	0,5551	0,5344	—	—	—	—	—	—

Tabelle B.

Namen.	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$P\frac{n_\alpha - 1}{d}$	Rn_α	Diff.	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
Die Lösung No. 1	0,5241	74,42	71,2	3,22	0,5111	72,57	69,67	2,90
Die Lösung No. 2	0,5191	73,71	71,2	2,51	0,5064	71,90	69,67	2,37

Die bei diesen optischen Untersuchungen erhaltenen Resultate zeigen, wenn man die von J. W. Brühl festgestellte Regel berücksichtigt, dass in der Constitution meines Produktes eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome anzunehmen ist.

Verhalten des Produktes gegen Brom. — In die Lösung der Substanz in Aether wurde unter guter Abkühlung Brom allmählig getröpfelt. Auf ein Molecül der Substanz wurden etwas mehr, als zwei Atome Brom genommen. Die Lösung absorbirte gierig Brom, und die Farbe desselben verschwand fast bis zum letzten Tropfen der genommenen Menge. Zur Entfernung des Aethers und des Ueberschusses von Brom wurde die Lösung im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk stehen gelassen. Beim Verdunsten färbte sich die Flüssigkeit braun und entwickelte Bromwasserstoff.

Die Wägung ergab folgende Resultate:

	1.	2.
Substanz	2,3678 Grm.	1,8500 Grm.
Quantität des angewandten Broms	3,0 „	2,5 „
„ „ gebundenen „	2,4557 „	1,6195 „
Berechn. für die Verbindung $C_9H_{18}OBr_2$	2,6679 „	2,0845 „

Die Analysen dieser Bromverbindung ergaben folgende Zahlen:

1) 0,5795 Grm. der Subst. 1. Darstellung gaben 0,6616 Grm. AgBr.
2) 0,4545 „ „ „ 1. „ „ 0,5172 „ „
3) 0,4505 „ „ „ 2. „ „ 0,5140 „ „

Berechnet für $C_9H_{18}OBr_2$.	Gefunden.		
	1.	2.	3.
Br = 52,98	48,58	48,42	48,55

Hieraus folgt, dass Brom sich augenscheinlich mit der Substanz vereinigt. Doch habe ich wohl darum nicht recht stimmende Zahlen bekommen, weil diese Bromverbindung unter Entwickelung von Bromwasserstoff partiell zerfällt.

Nachdem ich gefunden hatte, dass das Produkt die Zusammensetzung $C_9H_{18}O$, hat, und da in demselben muthmasslich eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome vorhanden ist, darf man annehmen, dass dasselbe alkoholische

Natur besitzt. Um diese Schlussfolgerung zu prüfen, habe ich Untersuchungen über das Verhalten des Produktes gegen Fünffach-Chlorphosphor und Essigsäureanhydrid vorgenommen.

Verhalten des Produktes gegen PCl_5. 14 Grm. PCl_5 wurden in eine, mit aufrechtem Kühler verbundene Retorte gebracht. Darauf wurden durch den mit einem Hahn versehenen Trichter 10 Grm. der Substanz hineingetröpfelt. Die Reaction ging bei Abkühlung unter Entwickelung von HCl vor sich. Die Mischung blieb 24 Stunden in Ruhe stehen und wurde dann mit Wasser behandelt. Die hierbei aufschwimmende ölige, dunkelbraune Flüssigkeit wurde im Exsiccator getrocknet und analysirt.

1) 0,373 Grm. der Substanz gaben 0,3576 Grm. AgCl.
2) 0,370 „ „ „ „ 0,3523 „ „

In Procenten:

Berechnet für $C_9H_{17}Cl$.	Gefunden.	
	1.	2.
Cl = 22,11	23,71	23,55

Beim Destilliren dieses Produktes wurde aber eine Entwickelung von HCl beobachtet und darum konnte durch Destillation das Chlorderivat nicht rein dargestellt werden. Die Fraction von 175°—185° Siedetemperatur wurde im Exsiccator über CaO getrocknet und nach der Entfernung des HCl analysirt.

0,382 Grm. der Substanz gaben 0,3153 Grm. AgCl.

In Procenten:

Berechnet für $C_9H_{17}Cl$.	Gefunden.
Cl = 22,11	20,42

Die erhaltenen Resultate lassen sich am Wahrscheinlichsten auf die Verbindung $C_9H_{17}Cl$ zurückführen; das ursprüngliche Produkt enthält demnach muthmasslich Hydroxyl.

Verhalten des Produktes gegen Essigsäureanhydrid. 17 Grm. des Produktes und 17 Grm. Essigsäreanhydrid wurden in eine Glasröhre eingeschmolzen und 24 Stunden auf 135° erhitzt. Darauf wurde die in der Glasröhre befindliche Substanz in einem Kolben mit einer geringen

Menge Wasser behandelt. Die dabei aufschwimmende ölige Flüssigkeit wurde von Wasser abgehoben und getrocknet. Beim Fractioniren dieser Flüssigkeit habe ich die Hauptportion beim Siedepunkt des unveränderten Produktes und nur kleine Mengen vom Siedepunkte 180°—195° erhalten. Um nun die Frage zu lösen, ob das Wasser in diesem Aetherbildungsprocesse nicht zersetzend auf den dargestellten Aether wirkt, habe ich das erhaltene Produkt sofort nach dem Erhitzen fractionirt, aber nur eben solche Resultate bekommen; auch hier habe ich wie im ersten Falle nur eine geringe Menge der Portion mit dem Siedepunkt 180°—195° isolirt.

Die Analyse der Produkte, die nach der oben beschriebenen 1. und 2. Darstellung erhalten waren, gaben folgende Resultate:

1) 0,1075 Grm. der Substanz gaben 0,296 Grm. CO_2 und 0,1145 Grm. H_2O.

2) 0,1773 Grm. der Substanz gaben 0,4858 Grm. CO_2 und 0,1930 Grm. H_2O.

In Procenten:

Berechnet für $C_9H_{17}(C_2H_3O)O$.		Gefunden.	
		1.	2.
C =	71,74	75,03	74,72
H =	10,87	11,83	12,09

Die Analysen entsprechen also nicht der Aetherverbindung, obwohl das Produkt einen eigenthümlichen Geruch nach Essigäthern ungesättigter Alkohole hat. In Folge dessen habe ich das Produkt wieder fractionirt und die Fraction 185°—195° analysirt:

0,1583 Grm. der Substanz gaben 0,441 Grm. CO_2 und 0,1705 Grm. H_2O.

In Procenten:

Berechn. für $C_9H_{17}(C_2H_3O)O$.		Gefunden.
C =	71,74	75,97
H =	10,87	11,96

Diese Zahlen harmoniren auch nicht mit der für die Aetherverbindung berechneten.

Solche negative Resultate liessen an dem Vorhandensein des Hydroxyls der ursprünglichen Verbindung zweifeln und

führten uns auf den Gedanken, wir hätten es möglicher Weise zu thun mit Dibutylketon (Valeron), welches nach Schmidt[1]) eine Siedetemperatur hat, die sehr nahe dem Siedepunkt unseres Produktes liegt, nämlich 181°—182°. — Zur Vergleichung der Eigenschaften der von mir untersuchten Substanz mit dem genannten Keton habe ich letzteres aus valeriansaurem Kalk dargestellt. Aber die hierbei resultirende Verbindung hatte mit unserem Produkte keine Aehnlichkeit.

Zum weiteren Vergleich des Produktes mit dem Isopropyläther des Allyldimethylcarbinols wurde die Darstellung derselben auf folgende Weise ausgeführt. In einer Aetherlösung des Allyldimethylcarbinols wurde Natrium gelöst und mit Jodisopropyl behandelt. Die erhaltene Verbindung hatte aber wieder eine ganz andere Siedetemperatur und keine Aehnlichkeit mit unserem Produkte.

Oxydation des Produktes. Die Oxydation des Produktes wurde sowohl mittelst übermangansauren Kalis, als auch mittelst eines Gemisches von dichromsaurem Kali und Schwefelsäure ausgeführt.

Auf 26 Grm. der Substanz wurden 58 Grm. $MnKO_4$ und 1600 Grm. H_2O genommen. Die wässerige Lösung des Chamäleons wurde in einen geräumigen Kolben gebracht, darauf das Produkt zugegossen, und das Ganze während zwei Tage stehen gelassen. Der hierbei gebildete Bodensatz von MnO_2 wurde abfiltrirt und mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde eine geringe Menge der durch das Oxydiren unveränderten Substanz wieder erhalten. Eine weitere Portion von dem unveränderten Produkte wurde auch aus der beim Abdestilliren des Filtrats erhaltenen öligen Flüssigkeit gewonnen. Der Rückstand von der eben erwähnten Destillation wurde mit Schwefelsäure behandelt und weiter destillirt. Die im Destillat erhaltenen flüchtigen Säuren wurden mit kohlensaurem Silber neutralisirt. Die Analyse des Silbersalzes gab folgende Resultate:

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 5, 600.

1. Ausscheidung:

0,2125 Grm. des Salzes gaben 0,115 Grm. Ag, entspr. 54,11% Ag.

2. Ausscheidung:

1) 0,2624 Grm. des Salzes gaben 0,1621 Grm. Ag, entspr. 61,77% Ag.
2) 0,3430 „ „ „ „ 0,2110 „ „ „ 61,52 „ „

3. Ausscheidung:

0,2080 Grm. des Salzes gaben 0,1265 Grm. Ag, entspr. 60,81% Ag.

Buttersaures Silber enthält 55,38% Ag.
Essigsaures „ „ 64,67 „ „

Aus dem Rückstand von der Destillation wurde durch Aether eine sehr kleine Menge einer syrupartigen Säure ausgezogen, welche schlecht krystallisirende Salze gab und darum nicht analysirt werden konnte.

Zur Oxydation mittelst Chromsäuregemisch wurden in einen Kolben 23 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 40 Grm. H_2SO_4, 70 Grm. H_2O und 14 Grm. des Produktes gebracht und vier Tage stehen gelassen. Die Reaction begann sogleich nach dem Zugiessen des Produktes unter Kohlensäureentwickelung. Die Produkte der Reaction wurden mit Wasser versetzt und der Destillation unterworfen, wobei sammt einem saurem wässerigem Destillat circa 7 Grm. des unveränderten Produktes erhalten wurden. Das saure Destillat wurde mit Soda neutralisirt, auf freiem Feuer eingeengt, mit Schwefelsäure zersetzt und wieder abdestillirt. Die im letzteren Destillate erhaltenen flüchtigen Säuren wurden in Silbersalze übergeführt. — Das in der ersten Ausscheidung enthaltene Silbersalz, welches nach der Oxydation mit Chamäleon wahrscheinlich Buttersäure enthalten müsste, wurde in Calciumsalze übergeführt; doch wegen Mangel an Calziumsalz konnte ich nicht durch Krystallwasserbestimmung die Natur der sich hier bildenden Buttersäure (ob Sie Normale oder Isosäure darstellt) ermitteln.

Die Analysen des Calciumsalzes und des Silbersalzes der zweiten Ausscheidung ergaben folgende Resultate:

0,079 Grm. des Calciumsalzes gaben 0,535 Grm. $CaSO_4$, entspr. 19,91% Ca.

Nach der Theorie berechnen sich für $(C_4H_7O_2)_2Ca$ 18,69% Ca.
„ „ „ „ „ „ $(C_2H_3O_2)_2Ca$ 25,19 „ „

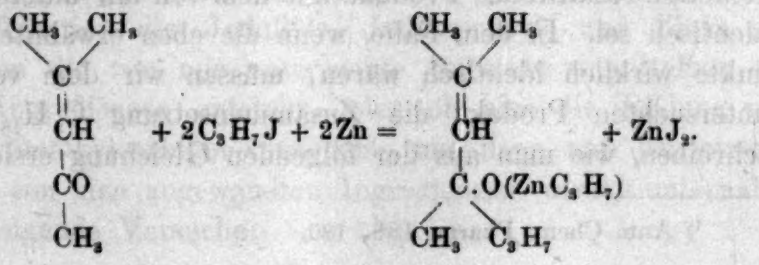
0,3952 Grm. des Silbersalzes gaben 0,238 Grm. Ag, entsprechend 60,22 % Ag.

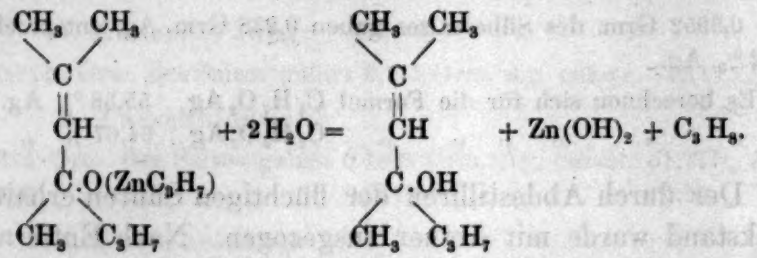
Es berechnen sich für die Formel $C_4H_7O_2Ag$ 55,38 % Ag.
„ „ „ „ „ „ $C_2H_3O_2Ag$ 64,67 „ „

Der durch Abdestilliren der flüchtigen Säuren erhaltene Rückstand wurde mit Aether ausgezogen. Nach Entfernung des Aethers erhielt man eine syrupartige Säure, welche als Bariumsalz analysirt wurde. Diese Analyse gab mir jedoch keine bestimmten Resultate.

Zur Erklärung der Bildungsweise des Produktes war es natürlich sehr wichtig, festzustellen, aus welchen der bei der Reaction angewandten Substanzen sich dasselbe gebildet, da hierdurch die Frage über die Zusammensetzung und die Natur desselben eine weitere Erklärung gefunden hätte. Zu diesem Zwecke sind von mir folgende Versuche angestellt werden.

Reaction des Jodisopropyls und Zinks auf Aceton. Es wurde bereits angeführt, dass bei dem Darstellungsprocesse des Allyldimethylcarbinols von jenem Produkte in dem Falle mehr erhalten wurde, wenn Jodallyl als Beimischung mehr Jodisopropyl enthielt. In Folge dessen wurde anfangs vorausgesetzt, dass das fragliche Produkt möglicher Weise auf Kosten des Acetons und des Jodisopropyls sich bildet. Die Möglichkeit einer Bildung von $C_9H_{18}O$ ist wahrscheinlich, wenn wir annehmen, dass Aceton sich zuerst zu Mesityloxyd condensirt und diese Verbindung dann als solche mit Jodisopropyl auf Zink nach der folgenden Gleichung reagirt:





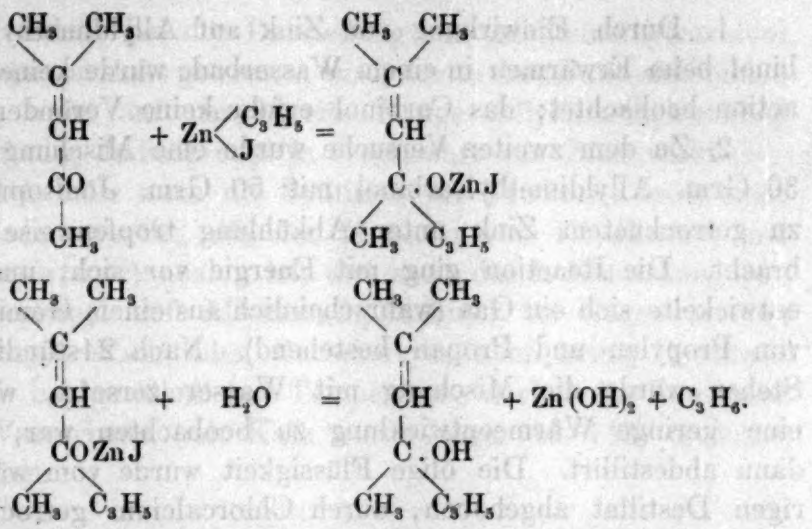
Eine Mischung von gleichen Molekülen des Acetons und Jodisopropyls wurde auf getrocknetes Zink unter Abkühlung getröpfelt; sobald das Gemisch hinzugesetzt war, wurde der Inhalt der Retorte erwärmt. — Während der Reaction wurde eine Gasentwickelung beobachtet (wahrscheinlich ein Gemisch von Propylen mit Propan). Nachdem die Reaction zu Ende war, wurde der Inhalt der Retorte mit Wasser zersetzt und abdestillirt. — Die auf dem Destillate schwimmende ölige Flüssigkeit wurde von der wässerigen abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Die Substanz siedete bei einer Temperatur nicht über 150°. Die Hauptportion destillirte bei 125°—135° und enthielt Mesityloxyd; die anderen Portionen bestanden aus unverändertem Aceton und wahrscheinlich aus einem Gemisch von Mesityloxyd mit kleinen Mengen Phoron.

Bei dieser Reaction wurde also nur Aceton condensirt. Eine solche Erscheinung wurde schon von Pawlow[1]) bei der Einwirkung von $Zn(CH_3)_2$ und $Zn(C_2H_5)_2$ auf Aceton beobachtet.

Reaction des Jodallyls und Zinks auf Mesityloxyd. Da bei der Darstellung des Allyldimethylcarbinols auch das Mesityloxyd sich bilden kann, so wurde von mir die Einwirkung des Jodallyls und Zinks auf Mesityloxyd studirt, um die Frage zu entscheiden, ob das bei dieser Reaction resultirende Produkt mit dem von mir untersuchten identisch sei. In dem Falle, wenn die eben erwähnten Produkte wirklich identisch wären, müssen wir dem von mir untersuchten Produkt die Zusammensetzung $C_9H_{16}O$ zuschreiben, wie man aus der folgenden Gleichung ersieht:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 188, 130.



Die Reaction wurde ebenso wie bei der oben angegebenen Einwirkung von C_3H_7J und Zn auf Aceton ausgeführt. Die hier erhaltenen Produkte bestanden aus Diallyl und unverändertem Mesityloxyd mit einer Beimischung von geringen Mengen eines hoch siedenden Produktes, wahrscheinlich des Phorons. Das von mir untersuchte Produkt habe ich aber auch bei dieser Reaction nicht erhalten.

Reaction des Jodallyls, Jodisopropyls und Zinks auf Aceton. Diese Reaction wurde ausgeführt, um sich zu versichern, ob mein Produkt wirklich bei der Reaction der eben angegebenen Ingredienzen erzeugt werde. Zu dieser Reaction wurden gleiche Moleküle des Jodallyls und Jodisopropyls und zwei Moleküle des Acetons genommen. Hierbei wurde neben Allyldimethylcarbinol eine Substanz erhalten, welche mit meinem Produkte identisch ist.

Einwirkung des Zinks auf Allyldimethylcarbinol allein und auf ein Gemisch des letzteren mit Jodisopropyl. Um die Frage zu entscheiden, ob durch die Reaction des Jodallyls, Jodisopropyls und Zinks auf Aceton die von mir untersuchte Substanz unmittelbar aus den Ingredienzen entsteht, oder ob hier die Bildung von Allyldimethylcarbinol vorangeht, und dann auf das letztere eins von den angewandten Ingredienzen wirkt, unternahm ich folgende Versuche:

1. Durch Einwirkung von Zink auf Allyldimethylcarbinol beim Erwärmen in einem Wasserbade wurde keine Reaction beobachtet; das Carbinol erfuhr keine Veränderung.

2. Zu dem zweiten Versuche wurde eine Mischung von 30 Grm. Allyldimethylcarbinol mit 50 Grm. Jodisopropyl zu getrocknetem Zink unter Abkühlung tropfenweise gebracht. Die Reaction ging mit Energie vor sich, und es entwickelte sich ein Gas (wahrscheinlich aus einem Gemische von Propylen und Propan bestehend). Nach 24stündigem Stehen wurde die Mischung mit Wasser zersetzt, wobei eine geringe Wärmeentwicklung zu beobachten war, und dann abdestillirt. Die ölige Flüssigkeit wurde vom wässerigen Destillat abgehoben, durch Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Anfangs ging Allyldimethylcarbinol über, nachher stieg das Thermometer rasch bis 160°. Die Portion mit dem Siedep. 160°—185° gab bei wiederholtem Fractioniren ein Hauptprodukt vom Siedepunkte 173°—179°, welches den charakteristischen Geruch meines Produktes hatte. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1098 Grm. der Substanz gaben 0,314 Grm. CO_2 und 0,1365 Grm. H_2O.

In Procenten:

C	77,99
H	13,81

Bei wiederholtem Fractioniren dieser letzteren Flüssigkeit wurde eine Portion mit dem Siedepunkte 174°—178° isolirt. Die Analyse dieser Portion ergab folgende Resultate:

0,1605 Grm. der Subst. gaben 0,454 Grm. CO_2 u. 0,191 Grm. H_2O.

In Procenten:

C	77,14
H	13,22

Die hier gewonnenen Resultate stimmen also sehr gut mit den Zahlen, welche als Mittelwerthe bei der Analyse des von mir untersuchten Produktes erhalten waren:

C	77,37
H	13,40

Nach Feststellung dieser Thatsachen kann es kaum mehr einem Zweifel unterliegen, dass die von mir untersuchte Sub-

stanz, welche bei der Darstellung von Allyldimethylcarbinol als Nebenprodukt gewonnen wird, nur in dem Falle sich bilden kann, wenn auf das bereits fertige Allyldimethylcarbinol selbständig Jodisopropyl in Gegenwart von Zink wirkt.

Ich habe noch die Synthese des Produktes nach einer Methode versucht, die der Methode von Eltekoff[1]) und Lermontow[2]) analog ist, und zwar durch Einwirkung von Jodisopropyl auf Allyldimethylcarbinol bei Gegenwart von Zinkoxyd, Kalk oder Bariumoxyd, aber keine Resultate, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erwärmen im Wasserbade (mit Kalk wurde sogar bis 140° erwärmt) erhalten.

Nach der vorliegenden Untersuchung kann auf Grund der bei den Analysen erhaltenen Zahlen, und hauptsächlich der Dampfdichtebestimmung, für das von mir untersuchte Produkt die Zusammensetzung: $C_9H_{18}O$ als erwiesen angenommen werden. Die Resultate der optischen Untersuchungen, sowie das Verhalten gegen Brom und Phosphorchlorid zeigen, dass die fragliche Substanz eine doppelte Bindung der Kohlenstoffatome aufweist und Hydroxyl enthält, dass sie folglich einen ungesättigten einatomigen Alkohol vorstellt. Was dagegen das anormale Verhalten des Produktes gegen Essigsäureanhydrid betrifft, so muss dieses noch durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden.

Der Bildungsprocess meines Produktes durch Einwirkung des Jodisopropyls auf Allyldimethylcarbinol bei Gegenwart von Zink wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$2C_6H_{12}O + 2C_3H_7J + Zn = 2C_9H_{18}O + ZnJ_2 + H_2.$$

Diese Reaction ist, wie ersichtlich, vollkommen analog mit derjenigen, welche von Zincke für die Darstellung der aromatischen Kohlenwasserstoffe beobachtet wurde.

Was nun die Reihenfolge der Ausscheidung der Jodwasserstoffelemente aus dem Jodisopropyl und Allyldimethylcarbinol anlangt, so kann man nur zwei Fälle als wahrschein-

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 412.
[2]) Das. 11, 413 u. 1255.

lich annehmen, wenn man keine Umlagerung zulassen will: 1) Entweder nimmt das Jod des Jodisopropyls ein Atom Wasserstoff vom Hydroxyl oder 2) vom Radical des Allyldimethylcarbinols:

1) $C_6H_{11}.OH + C_3H_7J = C_6H_{11}.OC_3H_7 + HJ.$
2) $C_6H_{11}.OH + C_3H_7J = C_6H_{10}(C_3H_7).OH + HJ.$

Im ersteren Falle muss sich ein Isopropyläther des Allyldimethylcarbinols bilden, im zweiten ein Alkohol: Isopropyl-Allyldimethylcarbinol.

Eine von mir ausgeführte Synthese vom Isopropyläther des Allyldimethylcarbinols schliesst aber völlig die Identität meines Produktes mit diesem Aether aus, folglich muss ich annehmen, dass die Bildung dieses Produktes nach der zweiten Gleichung erfolgt. Wenn nun, wie oben gesagt, eine Umlagerung überhaupt nicht zulässig erscheint, so muss den obigen Betrachtungen gemäss mein Produkt alkoholischer Natur sein.

Um diese letzte Frage endgiltig zu entscheiden, sind in dem hiesigen Laboratorium bereits Versuche im Gange.

---

13. Ueber einen aus Allyldimethylcarbinol gewonnenen Kohlenwasserstoff, $C_{12}H_{20}$.

von

Woldemar Nikolsky und **Alexander Saytzeff.**

Vor vier Jahren wurde von uns eine vorläufige Mittheilung[1]) über die Darstellung von zwei Kohlenwasserstoffen: C_6H_{10} und $C_{12}H_{20}$ aus Allyldimethylcarbinol gemacht. Wegen der experimentellen Schwierigkeiten, die sich unserer Untersuchung entgegenstellten, können wir auch gegenwärtig nur einen Theil der Resultate ausführlich mittheilen.

Die eben genannten zwei Kohlenwasserstoffe wurden von uns zuerst gewonnen durch etwa siebentägiges Erwärmen gleicher Volume des Allyldimethylcarbinols und verdünnter

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. **11**, 2152.

Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur. Zur Bereitung des zu dieser Reaction dienenden Gemisches wurden gleiche Volume Wasser und Allyldimethylcarbinol genommen und dazu so viel concentrirte Schwefelsäure gegossen, das zwei Tropfen derselben auf 1 Grm. Alkohol kamen. Die durch Erwärmen gebildeten Kohlenwasserstoffe wurden durch Fractioniren gewonnen. Den Kohlenwasserstoff C_6H_{10} erhielten wir aus der Portion von dem Siedepunkte unter 100°, den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ aus der Fraction von der Siedetemperatur 180°—210°.

Wir begannen unsere Untersuchungen mit dem Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ und suchten zuerst nach den für die Bildung desselben günstigsten Bedingungen.

Die concentrirte Schwefelsäure von 64° Beaumé reagirt auf Allyldimethylcarbinol sogar bei Abkühlung mit grosser Energie. Der Alkohol löst sich anfangs in der Säure, und nach kurzer Zeit scheidet sich eine ölige Flüssigkeit aus. Die letztere siedet grösstentheils bei einer 200° überschreitenden Temperatur; daraus schlossen wir, dass unter solchen Bedingungen complicirtere Polymere des Körpers: C_6H_{10}, als $C_{12}H_{20}$ erhalten werden. Man bekommt eine grössere Menge des Kohlenwasserstoffs: $C_{12}H_{20}$, und viel weniger des hoch siedenden Produktes, wenn man die Schwefelsäure nach und nach mit Wasser verdünnt. Jedoch hat diese grössere Ausbeute des $C_{12}H_{20}$ bei zunehmender Verdünnung der Schwefelsäure ihre Grenzen, weil, wenn man sehr verdünnte Schwefelsäure nimmt, als Hauptprodukt den Kohlenwasserstoff: C_6H_{10} entsteht. Wir haben dem Gesagten hinzuzufügen, dass die Einwirkung der Schwefelsäure auf Allyldimethylcarbinol ohne Erwärmung nur bei concentrirter Säure vor sich geht; verdünnt man aber die Säure mit Wasser, so ist Erwärmen nothwendig. Der Wärmegrad beeinflusst ungemein die Ausbeute an den verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Nimmt man so verdünnte Säure, wie sie bei der erwähnten ersten Untersuchung angewandt war, so erhält man bei kurzem Erwärmen bis auf 100° vorwiegend den Körper: C_6H_{10}. Steigt die Temperatur von 120° bis 150°, so erhält man die Verbindung: $C_{12}H_{20}$.

Zur Darstellung des letzteren benutzten wir eine Methode, welche vorläufig als die vortheilhafteste erschien und einige Aehnlichkeit mit dem von Butlerow[1]) zur Darstellung des Diisobutylens aus Trimethylcarbinol vorgeschlagenen Verfahren hat. Ein Volum Allyldimethylcarbinol wurde mit 2 Vol. Schwefelsäure (1 Gew.-Thl. H_2SO_4 und 1 Gew.-Thl. Wasser) in einer zugeschmolzenen Röhre bis 100° erhitzt, bis die obere Schicht des Carbinols nicht mehr an Umfang abnahm, wozu ca. drei Tage genügten. Die ölige Flüssigkeit wird dann von der Säure abgehoben, mit Sodalösung gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Obgleich die Flüssigkeit schon bei der Temperatur von 100° zu sieden beginnt, geht doch nur eine kleine Menge der Substanz zwischen 100° und 180° über. Die Hauptportion siedet bei 180°—220°. Durch Fractioniren dieser Portion wird leicht eine Fraction vom Siedepunkte 194°—199° als Hauptprodukt erhalten; sie ist aber nicht der reine Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$. Die Analyse zeigte, dass diese Portion als Beimischung noch eine Sauerstoffverbindung enthält. Zur Gewinnung eines ganz reinen, sauerstofffreien Produktes konnte Natrium nicht angewandt werden, weil das letztere mit Energie auf den Kohlenwasserstoff reagirt und ein harzartiges Produkt bildet. Nach einigen Versuchen haben wir durch wasserfreie Phosphorsäure den ganz reinen Kohlenwasserstoff: $C_{12}H_{20}$ dargestellt, obgleich das Phosphorsäureanhydrid durch Polymerisirung des Kohlenwasserstoffs einen grossen Verlust daran bewirkt. Die Portion von der Siedetemperatur 194°—199° wird mit einer kleinen Menge des Anhydrids geschüttelt und stehen gelassen, bis das letztere zu Boden fällt. Die abgegossene Flüssigkeit ergab durch Fractioniren ein Produkt von dem Siedepunkt 196°—198°. (Bei der Siedepunktbestimmung befand sich das Thermometer ganz im Dampf; der auf 0° reducirte Barometerstand war 757,7 Mm.) Von diesem Produkte wird nicht mehr als 20 pCt. der berechneten Menge erhalten.

Die Verbrennung der erhaltenen Substanz von zwei Dar-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **189**, 48.

stellungen wurde mit chromsaurem Blei und zuletzt im Sauerstoffstrome ausgeführt und ergab folgende Resultate:

1) 0,18 Grm. der Substanz der ersten Darstellung gaben 0,5755 Grm. CO_2 und 0,202 Grm. H_2O.

2) 0,13 Grm. der Substanz der ersten Darstellung gaben 0,4155 Grm. CO_2 und 0,146 Grm. H_2O.

3) 0,103 Grm. der Substanz der zweiten Darstellung gaben 0,3315 Grm. CO_2 und 0,117 Grm. H_2O.

In Procenten:

	Berechnet für $C_{12}H_{20}$.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
C	144	87,80	87,19	87,17	87,77
H	20	12,20	12,46	12,47	12,62
	164	100,00			

Zur Moleculargewichtsbestimmung dieses Kohlenwasserstoffs wurde die Dampfdichtebestimmung nach Hofmann in Anilindampf ausgeführt, und folgende Zahlen erhalten:

Gewicht der Substanz	0,0745	Grm.
Dampfvolum bei 184,5°	83,5	Ccm.
Barometerstand auf 0° reducirt	759,5	Mm.
Quecksilbersäule in dem Apparate	608,0	„
Spannkraft d. Quecksilberdampfes bei 184,5°	12,7	„

Daraus berechnet sich:

	Versuch.	Theorie.
Dampfdichte auf Luft bezogen	5,55	5,67
„ „ Wasserstoff bezogen	80,25	82,00

Dieser Kohlenwasserstoff ist eine farblose, leicht bewegliche, bei starkem Abkühlen nicht fest werdende Flüssigkeit; sie riecht etwas nach Terpentinöl. Ihr Siedepunkt liegt ungefähr bei 197°. Sie ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie ist leichter als Wasser. Die Bestimmung des specifischen Gewichts ergab folgende Zahlen:

Gewicht des Wassers bei 0°	2,0040	Grm.
„ „ $C_{12}H_{20}$ „ 0°	1,7095	„
„ „ „ „ 21°	1,6805	„
Spec. Gewicht bei 0°	0,8530	„
Spec. Gew. bei 21°, auf Wasser von 0° bezogen	0,8385	„
Ausdehnungscoefficient für 1° zwischen 0° und 21°	0,00082	„

Zur Prüfung des Verhaltens des Kohlenwasserstoffs gegen Brom wurde auf ein Molekül des Kohlenwasserstoffs etwas mehr als sechs Atome Brom verwandt. Beim Eintröpfeln des Broms in die ätherische Lösung des Körpers: $C_{12}H_{20}$ ging die Reaction mit Energie vor sich. Die Lösung absorbirte begierig Brom, und die Farbe desselben verschwand fast bis zum letzten Tropfen. Die röthliche Flüssigkeit wurde im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk gestellt. Hier hat sich die Lösung anfangs entfärbt, aber beim Verdunsten des Aethers zeigte die Flüssigkeit mehr und mehr eine braune Färbung an und entwickelte soviel Bromwasserstoff, dass von einer Bestimmung des gebundenen Broms keine Rede sein konnte.

Ueber das Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegen trocknen Chlorwasserstoff erhielten wir leider keine bestimmten Resultate. Die ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs wurde mit trocknem Chlorwasserstoff unter Abkühlung gesättigt, hat aber beim Stehen über Schwefelsäure und Kalk so viel Salzsäure entwickelt, dass die zurückgebliebene Menge des Kohlenwasserstoffs geringer war, als die zur Reaction genommene.

Nach diesen misslungenen Versuchen haben wir rauchende Chlorwasserstoffsäure auf den Kohlenwasserstoff einwirken lassen. Das Gemisch beider wurde in einer zugeschmolzenen Röhre bei 100° zwei Tage erhitzt. Das nach Terpentinöl riechende Produkt wurde mit schwacher Sodalösung und Wasser gewaschen, durch ganz trocknes Filter filtrirt und eine lange Zeit über Schwefelsäure und Kalk stehen gelassen.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1) 0,1495 Grm. der Subst. gaben 0,3825 Grm. CO_2 u. 0,139 Grm. H_2O.
2) 0,2105 „ „ „ „ 0,1285 „ AgCl.
3) 0,4240 „ „ „ „ 0,2640 „ „

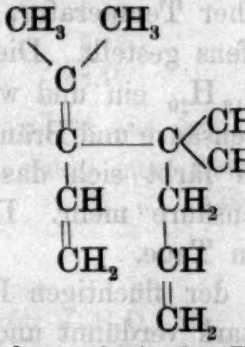
In Procenten:

	Berechnet für $C_{12}H_{20}$.HCl.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
C	144	71,82	69,73	—	—
H	21	10,48	10,32	—	—
Cl	35,5	17,70	—	15,10	15,40
	200,5	100,00			

Nach diesen Analysen glauben wir schliessen zu können, dass die Substanz die Verbindung von $C_{12}H_{20}$ mit einem Moleküle Chlorwasserstoff ist. Der geringere Gehalt an C, H und Cl im Vergleich mit der nach der Formel $C_{12}H_{21}Cl$ berechneten Quantität hängt wahrscheinlich von einer Beimischung einer Sauerstoffverbindung ab, welche durch Einwirkung von Wasser auf das Chlorid, $C_{12}H_{21}Cl$, entstanden sein mag.

Zur Ermittelung der Constitution des Kohlenwasserstoffs, $C_{12}H_{20}$, studirten wir sein Verhalten zu Chromsäuregemisch.

Bei der Berechnung der Quantität des dichromsauren Kalis haben wir folgende wahrscheinliche Constitutionsformel für $C_{12}H_{20}$ zu Grunde gelegt:



Diese Formel haben wir in der Voraussetzung acceptirt, dass die Bildung unseres Kohlenwasserstoffs analog sei dem Bildungsprocess des Diisobutylens aus Trimethylcarbinol, wie er durch A. Butlerow[1]) klargelegt wurde.

Da wir eine Oxydation des $C_{12}H_{20}$ an der Stelle zweier doppelter Bindungen in den Gruppen $CH=CH_2$ erzielen wollten, so nahmen wir zur Reaction soviel Dichromat, dass auf ein Molekül $C_{12}H_{20}$ zehn Atome Sauerstoff kamen, wobei wir berücksichtigten, dass ein Molekül $Cr_2K_2O_7$ drei Atome Sauerstoff abgiebt, nach folgender Gleichung:

$$Cr_2K_2O_7 + 4SO_4H_2 = [K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3] + 4H_2O + 3O.$$

Von Schwefelsäure wurde ein geringer Ueberschuss angewandt.

Mit den 8proc. oder 10proc. Lösungen des dichrom-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **189**, 63.

sauren Kalis reagirt $C_{12}H_{20}$ sehr schwer, und der Haupttheil des letzteren blieb sogar beim Erwärmen unverändert. Umgekehrt, bei concentrirten Lösungen oxydirt sich der Kohlenwasserstoff beinahe vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wir haben uns schon durch die vorläufigen Versuche überzeugt, dass die Hauptprodukte der Oxydation wie bei verdünnten, so auch bei concentrirten Lösungen gleich sind, in Folge dessen haben wir die concentrirten Lösungen vorgezogen.

Das dichromsaure Kali wurde in seinem doppelten Gewicht Wasser gelöst und Schwefelsäure zugegeben. Das Gemisch wurde mit Eis abgekühlt und dann der Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ zugegossen. Die ersten 24 Stunden wurde die Mischung unter Abkühlung mit Eiswasser stehen gelassen, nachher bei gewöhnlicher Temperatur, und zuletzt in die Nähe eines warmen Ofens gestellt. Die Reaction tritt bald nach Eingiessen von $C_{12}H_{20}$ ein und wird angezeigt durch Entwickelung von Kohlensäure und Bräunung des Gemisches. Am Ende der Reaction färbt sich das Gemisch grün und entwickelt keine Kohlensäure mehr. Die Reaction dauert ungefähr fünf bis sieben Tage.

Zur Ausscheidung der flüchtigen Produkte wurde das Gemisch mit Wasser stark verdünnt und einige Male (wenn die Quantität des gewonnenen $C_{12}H_{20}$ gross ist) abdestillirt. Das erste saure Destillat sammt der öligen Flüssigkeit wurde mit Soda behandelt und wieder abdestillirt, bis ölige Tropfen übergehen. Diese ölige Flüssigkeit erwies sich als unveränderter Kohlenwasserstoff. Aus der wässrigen Lösung wurde durch Pottasche und wiederholtes Destilliren eine kleine Menge Aceton isolirt, dessen Gegenwart durch den charakteristischen Geruch, durch den Siedepunkt und seine krystallinische Verbindung mit zweifach-schwefligsaurem Natron constatirt wurde.

Die von Aceton befreite und mit Soda gesättigte Säure des Destillates wurde mit den übrigen sauren Destillaten (wenn solche vorhanden waren) gesammelt, mit Soda gesättigt und abgedampft, nachher mit Schwefelsäure zersetzt, wieder abdestillirt und die Säuren durch fractionirtes Neu-

tralisiren, nach Liebig, isolirt. Die Natur der Säuren wurde durch Analysen der Barium- und Silbersalze bestimmt. Die Bariumsalze wurden vor der Analyse bei 110° getrocknet.

Analyse der Barytsalze aus dem Destillat:

1) 0,648 Grm. des Salzes, in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben 0,447 Grm. CO_2, 0,191 Grm. H_2O und 0,4635 Grm. $BaCO_3$. Nach dem Glühen des $BaCO_3$ mit Schwefelsäure bekamen wir 0,547 Grm. $BaSO_4$. Addirt man die berechnete Quantität der CO_2 aus $BaCO_3$ zu der bei der Verbrennung erhaltenen Quantität der CO_2, so erhält man 0,5505 Grm. CO_2.

2) 0,5885 Grm. des Salzes gaben nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0,498 Grm. $BaSO_4$.

In Procenten:

	Berechnet		Gefunden.	
	für $(C_2H_3O_2)_2Ba$.	für $(C_3H_5O_2)_2Ba$.	1.	2.
C	18,82	25,44	23,17	—
H	2,35	3,53	3,27	—
Ba	53,72	48,41	49,74 (49,64)[1])	49,76

Analyse des Barytsalzes aus dem Rückstande:

1) 0,609 Grm. des Salzes gaben 0,5355 Grm. $BaSO_4$.
2) 0,5325 „ „ „ „ 0,4660 „ „

In Procenten:

	Berechnet		Gefunden.	
	für $(C_2H_3O_2)_2Ba$.	für $(C_3H_5O_2)_2Ba$.	1.	2.
Ba	53,72	48,41	51,7	51,45

Diese Resultate führen zu dem Schlusse, dass beim Oxydiren des Kohlenwasserstoffs $C_{12}H_{20}$ Essigsäure und Propionsäure entstehen. Die folgenden Analysen der Silbersalze bestätigen dies.

Analyse des Silbersalzes aus dem Destillate:

1. Ausscheidung: 0,285 Grm. des Salzes gaben 0,1715 Grm. Ag.
2. „ 0,395 „ „ „ „ 0,2405 „ „
3. „ 0,216 „ „ „ „ 0,1330 „ „
4. „ 0,3975 „ „ „ „ 0,2475 „ „

In Procenten:

	Berechnet		Gefunden.			
	für $C_3H_5O_2Ag$.	für $C_2H_3O_2Ag$.	1.	2.	3.	3.
Ag	59,66	64,67	60,17	60,93	61,57	62,26

[1]) Die eingeklammerte Zahl ist aus dem $BaSO_4$ berechnet.

Analyse des Silbersalzes aus dem Rückstande:

1. Ausscheidung:	0,7235	Grm.	des	Salzes	gaben	0,4585	Grm.	Ag.
2. „	0,5085	„	„	„	„	0,3250	„	„
3. „	0,2520	„	„	„	„	0,1620	„	„
4. „	0,2525	„	„	„	„	0,1630	„	„

In Procenten:

	Berechnet		Gefunden.			
	für $C_2H_3O_2Ag$.	für $C_3H_5O_2Ag$.	1.	2.	3.	4.
Ag	64,67	59,66	63,37	63,91	64,28	64,55

Zur Isolirung der nicht-flüchtigen Produkte wurde der von flüchtigen Verbindungen befreite Rückstand mit Aether ausgezogen. Nach Abdestilliren des Aethers blieb eine solche Menge der Säure von Syrupsconsistenz zurück, dass man sie nach unserer Meinung als Hauptprodukt der Oxydation des $C_{12}H_{20}$ ansehen musste. Die Säure wurde von harzartigen und Chromoxyd-Verbindungen in folgender Weise gereinigt. Durch Filtriren wurde die in Wasser leicht lösliche Säure von harzigen Produkten getrennt und dann mit Ammoniak erwärmt bis zur Entfernung des letzteren. Man erhielt dabei einen Bodensatz von Chromoxydverbindungen. Die Flüssigkeit wird von diesen abfiltrirt, mit Schwefelsäure zersetzt, mit Aether ausgezogen, in Bleisalz übergeführt, und durch Schwefelwasserstoff die Säure abgeschieden, welche man so ganz farblos gewinnt. Die wässrige Lösung der letzteren wurde durch Abdampfen im Wasserbade concentrirt und in einer evacuirten Glocke über Schwefelsäure und Kalk getrocknet.

Die reine Säure ist eine syrupartige farblose Flüssigkeit. Sie krystallisirt nicht, auch nicht nach langem Stehen im Exsiccator und Abkühlen. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Alle ihre von uns bisher dargestellten Salze, namentlich die des K, Na, NH_4, Ba, Ca, Mg, Zn, Cu, Pb und Ag sind in Wasser leicht löslich, krystallisiren aber schwierig aus letzterem und konnten daher nicht rein dargestellt werden. Einige Salze sind in Alkohol löslich, aber krystallisiren aus letzterem nicht besser, als aus Wasser. Dies hatte zur Folge, dass wir die Zusammensetzung der

untersuchten Säure nicht sicher feststellen konnten, obgleich wir über 20 Analysen der Säure und ihrer Salze angestellt haben. Die bisher erhaltenen Resultate stimmen am besten mit einer Zusammensetzung, welche durch die beiden Formeln $C_{10}H_{16}O_6$ und $C_{10}H_{14}O_6$ ausgedrückt wird. Um nun die Frage zu entscheiden, welcher dieser beiden Formeln die Zusammensetzung der oben genannten Säure wirklich entspricht, wurden neue Untersuchungen über die Umwandlungen der Säure vorgenommen und nach neuen besseren Methoden zur Darstellung ihrer Salze in reinem Zustande gesucht.

Eine detaillirte Beschreibung der nicht-flüchtigen, durch Oxydation erhaltenen Säure und ihrer Salze werden wir am Schlusse der eben erwähnten Untersuchungen geben.

---

14. Untersuchungen über einen aus Allyldipropylcarbinol erhaltenen Kohlenwasserstoff: $C_{10}H_{18}$;

von

Sergius Reformatsky.

Die Darstellung eines Kohlenwasserstoffs von der Zusammensetzung: $C_{10}H_{18}$ wurde schon angezeigt in einer vorläufigen Mittheilung[1]) von A. Saytzeff und W. Nikolsky, welche diesen Kohlenwasserstoff durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Allyldipropylcarbinol erhalten hatten. Auf den Vorschlag des Hrn. Prof. A. Saytzeff unternahm ich die Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs. Meine Aufgabe bestand darin, die Bedingungen für die grösste Ausbeute des genannten Kohlenwasserstoffs zu finden und seine physikalischen, sowie chemischen Eigenschaften festzustellen.

Darstellung des Kohlenwasserstoffs: $C_{10}H_{18}$.

Zu diesem Zwecke wurde anfangs Allyldipropylcarbinol bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirter Schwefel-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 2152.

säure behandelt; nach einiger Zeit färbte sich die obere ölige Schicht schwarzbraun. Letztere wurde abgeschieden, gewaschen und getrocknet. Beim Destilliren ging das Produkt oberhalb 200° über, was auf eine Polymerisirung hinwies.

Bei dem zweiten Versuche wurde mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure angewandt; in diesem Falle musste erwärmt werden, da bei gewöhnlicher Temperatur nur ein Theil des Alkohols in Reaction trat. Bei der Destillation des öligen Produktes resultirte nämlich in erheblicher Menge eine gegen 190° siedende Fraction, welche fast dieselbe Siedetemperatur wie Allyldipropylcarbinol (192°) hat. Zur Reaction wurden 20 Grm. des Carbinols mit einem gleichen Volum verdünnter Schwefelsäure in einer Röhre ca. 10 Stunden lang auf 110° erwärmt. Dabei änderte sich das Volum der Flüssigkeiten fast gar nicht, und bei dem Oeffnen der Röhre war kein Druck vorhanden. Die obere gelbliche, ölige Schicht wurde über Chlorcalcium getrocknet und destillirt, wobei man zwei Fractionen gewann: 1) 14 Grm. bis 180° und 2) 4 Grm. bei höherer Siedetemperatur.

Bei dem dritten Versuche war die Schwefelsäure mit dem gleichen Gewichte Wasser gemischt. Dabei wurden aus 20 Grm. Alkohol nach 10stündigem Erwärmen auf 110° 16 Grm. erhalten, die bis 180° übergingen. Nach stärkerem Erhitzen des Gemisches auf 150° verminderte sich die Ausbeute auf 1 Grm.

Beim letzten Versuche erhitzte ich nur bis 130°; die Concentration der Schwefelsäure war dieselbe wie beim vorigen Versuche; hier war die Ausbeute am grössten: aus 20 Grm. Carbinol erhielt ich über 17 Grm. einer Substanz, welche bis 180° überdestillirte.

Darstellung des Kohlenwasserstoffs: $C_{10}H_{18}$ in reinem Zustande.

Bei der ersten Destillation wurde schon bemerkt, dass der grösste Theil der Flüssigkeit zwischen 160°—170° überging. Von 28 Grm. des rohen Materials destillirten (über Natrium) innerhalb dieser Grenzen 23 Grm. Da bei der

Destillation zuerst eine trübe Flüssigkeit überging, wurde diese ganze Portion von Neuem über Natrium auf einem Sandbade mit umgekehrtem Kühler, im Verlauf von ungefähr 15 Stunden, gekocht. Dabei färbte sich die Flüssigkeit stark schwarzbraun. Beim Destilliren fiel der Siedepunkt der Flüssigkeit, und es wurde eine Portion (14 Grm.) gesammelt, die von 157°—166° siedete. Dann wurde diese Portion über einer geringen Quantität Phosphorsäureanhydrid destillirt, und eine Portion vom Siedepunkte 159°—161° gesammelt.

Die Analysen dieser Portion gaben folgende Resultate:

1) 0,1179 Grm. der Subst. gaben 0,3607 Grm. CO_2 u. 0,1390 Grm. H_2O.
2) 0,2890 „ „ „ „ 0,8909 „ „ „ 0,3305 „ „

	Berechnet.		Gefunden.	
			1.	2.
C_{10}	120	86,95	83,43	84,07
H_{18}	18	13,05	13,09	12,70
	138	100,00	96,52	96,77

Die Analysen der Portion, die höher als 161° siedete, ergaben einen noch kleineren Gehalt an Kohlenstoff.

Wegen der nicht befriedigenden Resultate wurde die Hauptportion wieder mit Natrium im Wasserbade erwärmt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur färbte sich die Flüssigkeit auf Zusatz von Natrium schwarzbraun; es wurde zu dieser eine neue Portion mit dem Siedepunkte 160°—170° zugegossen, mit Natrium behandelt und von der schwarzbraunen Masse abdestillirt; da aber hierbei immer noch trübe Tropfen zu bemerken waren, so wurde der Kohlenwasserstoff zum Gefrieren hingestellt. Bei der Destillation der von dem Erstarrten abgegossenen Flüssigkeit wurde eine Portion erhalten, die bei 155°—158° siedete; diese wurde im Exsiccator getrocknet und analysirt.

0,1670 Grm. der Substanz gaben 0,5056 Grm. CO_2 und 0,1915 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{10}	120	86,95	82,71
H_{18}	18	13,05	12,74
	138	100,00	95,45

Der Kohlenwasserstoff war also noch immer nicht rein;

weder durch Chlorcalcium, noch durch Phosphorsäure und Natrium konnte derselbe gereinigt werden. Auch durch Behandeln desselben mit starker Schwefelsäure wurde diese Absicht nicht erreicht; es trat vielmehr eine Polymerisirung des Kohlenwasserstoffs ein.

Als eine neue Portion Allyldipropylcarbinol bereitet wurde, destillirte beim Fractioniren desselben ziemlich viel Flüssigkeit zwischen 155° und 160° über; diese Temperatur aber ist dem Siedepunkte des Kohlenwasserstoffs: $C_{10}H_{18}$ sehr nahe. Die Bildung des letzteren bei der Synthese des Alkohols kann man aus folgendem Grunde voraussetzen: Bekannt ist, dass Chlorzink auf viele Sauerstoffverbindungen wasserentziehend wirkt; sehr wahrscheinlich ist, dass eine analoge Wirkung auch Jodzink ausübt; das letztere bildet sich aber, wie bekannt, bei der Darstellung des Allyldipropylcarbinols.

Die Analyse des zwischen 154° und 155° siedenden, zuvor mit Natrium behandelten Produktes gab keine befriedigenden Resultate.[1])

Weitere Versuche, den Kohlenwasserstoff mit Natrium bei hoher Temperatur zu reinigen, waren erfolglos. Die durch Rectificiren erhaltenen Produkte erwiesen sich sauerstoffhaltig.

Der Gedanke, dass die Substanz beim Destilliren Sauerstoff absorbire, bestätigt sich durch das Experiment. In einem Eudiometer mit Sauerstoff zusammengebracht, absorbirte die Substanz merkliche Mengen des Gases. Was für eine Verbindung dabei entsteht, ist nicht ermittelt worden.

Jetzt wurde der Kohlenwasserstoff wieder mit Natrium in zugeschmolzenen Röhren bei 175° zwei Tage lang erhitzt, sodann in einer Kohlensäure-Atmosphäre destillirt. Dazu wurden die Kölbchen noch vor dem Oeffnen der Röhren

---

[1]) 0,1615 Grm. der Substanz gaben 0,5005 Grm. CO_2 und 0,1885 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{10}	120	86,95	84,52
H_{18}	18	13,05	12,96
	138	100,00	97,48

mit Kohlensäure angefüllt und ausserdem zwei Röhren zum Zuschmelzen der reinsten Portionen des Destillates vorbereitet, in welchen unmittelbar zwei Portionen gesammelt wurden, welche bei 157°—158° und bei 158°—160° sieden.

Analyse beider Portionen:

1) 0,1930 Grm. der Subst. gaben 0,6095 Grm. CO_2 u. 0,2315 Grm. H_2O.
2) 0,1500 „ „ „ „ 0,4780 „ „ „ 0,1790 „ „

	Berechnet.		Gefunden.	
			1.	2.
C_{10}	120	86,95	86,13	86,90
H_{18}	18	13,05	13,32	13,25
	138	100,00	99,45	100,15

Jetzt kann schon kein Zweifel mehr sein an der Reinheit des Kohlenwasserstoffs; zudem wurde die Dampfdichte desselben nach Hofmann's Methode bestimmt:

Gewicht der Substanz	0,0655	Grm.
Volum des Dampfes	93,2	Ccm.
Barometerstand bei 0°	734	Mm.
Quecksilbersäule in dem Apparat bei 184°	494	„
„ „ „ „ „ 23°	100	„
Spannkraft des Quecksilbers bei 184°	12,54	„

Hieraus wird die Dampfdichte 4,83 in Beziehung auf Luft gefunden (berechn. 4,78).

Der aus Allyldipropylcarbinol erhaltene Kohlenwasserstoff: $C_{10}H_{18}$ ist eine farblose Flüssigkeit, die ungefähr bei 158° siedet, von charakteristischem, den sog. Grenzkohlenwasserstoffen eigenem Geruch, in Wasser unlöslich, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. An der Luft oxydirt sich der Kohlenwasserstoff rasch.

Bestimmung des specifischen Gewichts:

Gewicht des Wassers bei 0°	2,0050	Grm.	
„ „ $C_{10}H_{18}$ „ 0°	1,5780	„	
„ „ „ „ 16°	1,5520	„	
„ „ „ „ 21°	1,5450	„	
Spec. Gewicht des $C_{10}H_{18}$ bei 0°	0,7870	„	Das Wasser bei 0°.
„ „ „ „ „ 16°	0,7740	„	
„ „ „ „ „ 21°	0,7705	„	

Bereitung des Bromürs: $C_{10}H_{18}Br_4$.

Brom vereinigt sich mit dem Kohlenwasserstoff, sogar bei starkem Abkühlen und in ätherischer Lösung, mit grosser Energie; besonders beim Zugiessen der ersten Hälfte des Broms ist die Reaction sehr heftig, später weniger. Um den Ueberschuss des Broms und Aethers zu entfernen, wurde das Bromür unter den Exsiccator im Vacuum über ungelöschten Kalk und Schwefelsäure gestellt.

Das Bromür stellt eine schwere, dicke Flüssigkeit dar, welche in Folge der Zersetzung unter Entwicklung von Bromwasserstoff allmählich dunkel wird.

Zur Darstellung des Bromürs wurden genommen:

	I.	II.
Kohlenwasserstoff	1,7735 Grm.	1,0230 Grm.
Brom	4,5 „	2,5 „
Quantität des addirten Broms	4,0760 „	2,3665 „
Zur Bildung von $C_{10}H_{18}Br_4$ ist erforderlich Brom	4,1124 „	2,3721 „

1) 0,7870 Grm. des Bromürs gaben 1,2700 Grm. AgBr.
2) 0,4205 „ „ „ „ 0,6846 „ „

In Procenten:

	Berechnet.	Gefunden. 1.	2.
$JnC_{10}H_{18}Br_4$	69,86 % Br	68,66	69,28
$JnC_{10}H_{18}Br_2$	53,69 „ „		

Hieraus muss man schliessen, dass die Zusammensetzung des Bromürs der Formel $C_{10}H_{18}Br_4$ entspricht.

Oxydation des Kohlenwasserstoffs.

Zur Oxydation wurden auf 5 Grm. des Kohlenwasserstoffs 21 Grm. dichromsaures Kali und 33 Grm. Schwefelsäure angewandt, ersteres in 20proc. Lösung. Da die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam vor sich ging, so wurde das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt, wobei sich Kohlensäure entwickelte. Mit den flüchtigen Säuren wurden im Destillat ca. 2 Grm. eines leichten gelblichen Oeles erhalten, welches nach Geruch und Siedepunkt veränderter Kohlenwasserstoff war. Die flüchtigen Säuren

wurden durch fractionirte Neutralisation (nach Liebig) getrennt und in Silbersalze übergeführt.

Salze der Säuren aus dem Destillat.

1. Ausscheidung:

0,1695 Grm. des Salzes gaben 0,0990 Grm. Ag, entspr. 58,40 % Ag.

2. Ausscheidung:

0,0860 Grm. des Salzes gaben 0,0505 Grm. Ag, entspr. 58,71 % Ag.

Salze der Säuren aus dem Rückstande:

1. Ausscheidung:

0,2610 Grm. des Salzes gaben 0,1558 Grm. Ag, entspr. 59,69 % Ag.

2. Ausscheidung:

0,0890 Grm. des Salzes gaben 0,0555 Grm. Ag, entspr. 62,36 % Ag.

	Berechnet
für $C_4H_7O_2Ag$	55,38 % Ag.
„ $C_3H_5O_2Ag$	59,66 „ „
„ $C_2H_3O_2Ag$	64,67 „ „

Bei dem zweiten Oxydationsversuche wurden auf 4 Grm. Kohlenwasserstoff 12 Grm. $K_2Cr_2O_7$, 22 Grm. H_2SO_4 und 60 Grm. H_2O genommen. Zuerst wurde das Bleisalz bereitet, um zu erfahren, ob sich in der sauren Lösung Ameisensäure befindet; letztere fand sich nicht vor. Die sodann aus dem Bleisalz mit Schwefelsäure frei gemachten Säuren wurden in Silbersalze übergeführt.

Resultate der Analysen dieser Salze:

1. Ausscheidung:

0,1265 Grm. des Salzes gaben 0,0735 Grm. Ag, entspr. 58,10 % Ag.

2. Ausscheidung:

0,1290 Grm. des Salzes gaben 0,0765 Grm. Ag, entspr. 59,30 % Ag.

3. Ausscheidung:

0,1090 Grm. des Salzes gaben 0,0675 Grm. Ag, entspr. 61,92 % Ag.

	Berechnet
für $C_4H_7O_2Ag$	55,38 % Ag.
„ $C_3H_5O_2Ag$	59,66 „ „
„ $C_2H_3O_2Ag$	64,67 „ „

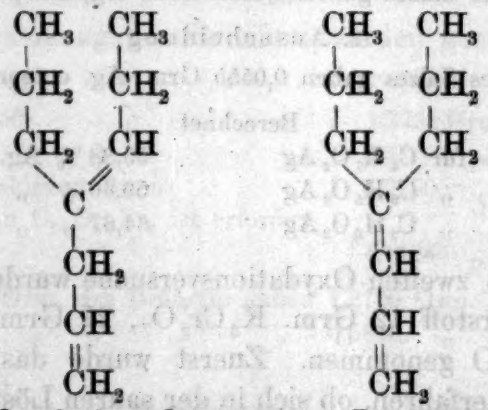
Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass durch Oxydation

hauptsächlich Propion- und Buttersäure und theilweise Essigsäure entstehen.

Das Allyldipropylcarbinol hat folgende Constitutionsformel: $\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\!>\!C.OH—C_3H_5$, welche sowohl aus der Synthese desselben, als auch aus den Untersuchungen der Produkte seiner Oxydation[1]) folgt. Der Kohlenwasserstoff wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf diesen Alkohol erhalten, nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{19}.OH - H_2O = C_{10}H_{18}.$$

Man kann hierbei die Bildung von nur zwei Isomeren erwarten:



Durch Oxydation des zweiten Isomeren müsste man eigentlich Butyron erhalten, dasselbe fand sich aber nicht unter den Oxydationsprodukten; also wird die Constitution des Kohlenwasserstoffs nicht durch die zweite Formel ausgedrückt. Wenn wir aber die erste annehmen, so können wir leicht erklären, dass obige Oxydationsprodukte entstehen. Durch Oxydation des Propylidens: $CH—C_2H_5$ bildet sich Propionsäure, aus dem in Verbindung mit Kohlenstoff stehenden Propyl Buttersäure; das Allyl endlich liefert Essigsäure und Ameisensäure, welch' letztere durch weitere Oxydation zu Kohlensäure wird.

Optische Untersuchungen des Kohlenwasserstoffs.

Die Bestimmung der Brechungsindices für den Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ wurde unter Mitwirkung des Herrn

[1]) A. Schirokoff, dies. Journ. [2] **23**, 197.

J. Kanonnikoff gemacht. Diese Bestimmungen wurden unternommen, um die Regel Brühl's zu prüfen, nach welcher sich die Grösse des Molecularbrechungsvermögens für jede doppelte Bindung ungefähr um zwei Einheiten vergrössert, in Vergleich mit der berechneten.[1])

Der Apparat, welchen ich benutzte, war ein Spectrogoniometer von Fuess (in Berlin). Die Beobachtungen wurden bei verschiedenen Temperaturen für beide Spectrallinien des Wasserstoffs (α und β) ausgeführt. Der angewandte Kohlenwasserstoff wurde in einer zugeschmolzenen Röhre verwahrt; die Analyse desselben ist oben unter No. 2 angegeben. Für die Brechungsindices wurden folgende Grössen gefunden:

$n_\alpha^{21,1^\circ} = 1{,}44420$	$n_\beta^{21,1^\circ} = 1{,}45550$
$n_\alpha^{19,6^\circ} = 1{,}44500$	$n_\beta^{19,6^\circ} = 1{,}45700$
$n_\alpha^{16,8^\circ} = 1{,}44640$	$n_\beta^{16,8^\circ} = 1{,}45830$
$n_\alpha^{16,1^\circ} = 1{,}44673$	$n_\beta^{16,1^\circ} = 1{,}45830$

Aus den Brechungsindices: $n_\alpha^{21,1^\circ}$ und $n_\beta^{21,1^\circ}$ und den Wellenlängen λ_α (= 0,0006567) und λ_β (= 0,0004862) werden nach Cauchy's Formeln:

$$B = \frac{n_\beta - n_\alpha}{1/\lambda_\beta^2 - 1/\lambda_\alpha^2}$$

und

$$A = n_\alpha - \frac{B}{\lambda_\alpha^2}.$$

B, der Coëfficient der Dispersion, und A, der Brechungsindex für den Strahl mit unendlicher Wellenlänge, berechnet. Wenn A bekannt ist, wird das moleculare Brechungsvermögen nach der Formel $P\frac{A-1}{D}$ gefunden, wo P das Gewicht des Moleküls ist, D die Dichte bei der Temperatur, bei welcher der Brechungsindex bestimmt wurde. In diesem Falle ist $B = 0{,}5910$ und $A = 1{,}4305$.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **200**, 216.

$$\frac{A-1}{D} = \frac{0{,}4305}{0{,}7705} = 0{,}5587.$$

$$P\frac{A-1}{D} = 0{,}5587 \times 138 = 77{,}1006.$$

Nach der Theorie aber ist $P\frac{A-1}{D} = 10(4{,}86) + 18(1{,}29) = 71{,}8$. Der Unterschied zwischen dem gefundenen und berechneten molecularen Brechungsvermögen ist:

$$77{,}10 - 71{,}8 = 5{,}3.$$

Das specifische Brechungsvermögen, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs:

$$\frac{n_\alpha - 1}{D} = \frac{0{,}4442}{0{,}7705} = 0{,}5765,$$

aber das moleculare Brechungsvermögen:

$$P\frac{n_\alpha - 1}{D} = 0{,}5765 \times 138 = 79{,}557.$$

Nach der Theorie:

$$P\frac{n-1}{D} = 10\,(5{,}0) + 18\,(1{,}3) = 73{,}4$$

Unterschied:

$$79{,}56 - 73{,}4 = 6{,}16.$$

Wenn wir die oben angeführte Regel von Brühl berücksichtigen, so lassen die erhaltenen Resultate keinen Schluss hinsichtlich der Zahl der doppelten Bindungen machen. Da ich an der Richtigkeit der Bestimmung des specifischen Gewichts des Kohlenwasserstoffs zweifelte, so wurde eine neue Bestimmung des spec. Gewichts einer anderen Portion des Kohlenwasserstoffs gemacht, dessen Analyse unter No. 1 citirt ist.

Gewicht des Wassers bei	0°		2,0050	Grm.	
„ „ Kohlenwasserstoffs bei	0°		1,5700	„	
„ „ „ „	15°		1,5485	„	
„ „ „ „	20°		1,5400	„	
Spec. Gew. des „	„	0°	0,7830	„	Das
„ „ „ „	„	15°	0,7726	„	Wasser
„ „ „ „	„	20°	0,7681	„	bei 0°.

Auf solche Weise erwies sich das specifische Gewicht noch kleiner, obgleich eine Vergrösserung desselben erwartet wurde. Für diese Portion wurde auch eine Bestimmung des Brechungsindex gemacht bei verschiedener Temperatur für

die drei Linien des Wasserstoffs (α, β und γ), wobei folgende Grössen resultirten:

$n_\alpha^{18,2^0} = 1{,}44710.$	$n_\beta^{18,2^0} = 1{,}45950.$	$n_\gamma^{18,2^0} = 1{,}46680.$
$n_\alpha^{19,2^0} = 1{,}44723.$	$n_\beta^{19,2^0} = 1{,}45900.$	$n_\gamma^{19,2^0} = 1{,}46640.$
$n_\alpha^{19,8^0} = 1{,}44670.$	$n_\beta^{19,8^0} = 1{,}45900.$	$n_\gamma^{19,8^0} = 1{,}44650.$
$n_\alpha^{20,4^0} = 1{,}44640.$	$n_\beta^{20,4^0} = 1{,}45808.$	$n_\gamma^{20,4^0} = 1{,}46540.$
$n_\alpha^{20,8^0} = 1{,}44623.$	$n_\beta^{20,8^0} = 1{,}45870.$	$n_\gamma^{20,8^0} = 1{,}46550.$

Aus den Brechungsindices $n_\alpha^{19,8^0}$ und $n_\beta^{19,8^0}$ und der Wellenlänge λ_α und λ_β wurden berechnet:

$$B = 0{,}66945 \text{ und}$$
$$A = 1{,}43118.$$

Das specifische Brechungsvermögen:

$$\frac{A-1}{D} = \frac{0{,}43118}{0{,}7681} = 0{,}5613.$$

Das moleculare Brechungsvermögen:

$$P\frac{A-1}{D} = 0{,}5613 \times 138 = 77{,}4594.$$

Nach der Theorie aber ist:

$$P\frac{A-1}{D} = 71{,}8.$$

Der Unterschied:

$$77{,}46 - 71{,}8 = 5{,}66.$$

Das specifische Brechungsvermögen, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs:

$$\frac{n_\alpha - 1}{D} = \frac{0{,}4467}{0{,}7681} = 0{,}5816.$$

Das moleculare Brechungsvermögen:

$$P\frac{n_\alpha - 1}{D} = 0{,}5816 \times 138 = 80{,}2608.$$

Nach der Theorie:

$$P\frac{n_\alpha - 1}{D} = 73{,}4.$$

Unterschied:

$$80{,}26 - 73{,}4 = 6{,}86.$$

Also wurden wieder keine passenden Resultate erhalten. Jetzt musste man noch an der Reinheit des Kohlenwasserstoffs zweifeln, weil beim Eingiessen desselben in die Prismen

keine Vorsichtsmaassregeln gegen Absorbirung der Luft genommen waren. Die Analysen der Portionen, welche zur Bestimmung der Brechungsindices genommen wurden, gaben folgende Resultate:

1) 0,1555 Grm. der Subst. gaben 0,4850 Grm. CO_2 u. 0,1855 Grm. H_2O.
2) 0,1960 „ „ „ „ 0,6005 „ „ „ 0,2330 „ „
3) 0,1575 „ „ „ „ 0,4775 „ „ „ 0,1905 „ „

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_{10}	120	86,95	85,06	83,55	82,68
H_{18}	18	13,05	13,25	13,20	13,43
	138	100,00	98,31	96,75	96,11

Von der zweiten Portion wurde nur eine Analyse gemacht:

0,1645 Grm. der Substanz gaben 0,5120 Grm. CO_2 und 0,1985 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.
C_{10}	120	86,95	84,88
H_{18}	18	13,05	13,40
	138	100,00	98,28

Der Kohlenwasserstoff war also trotz seiner Aufbewahrung in zugeschmolzenen Röhren doch nicht rein; offenbar hatte derselbe bei jedesmaligem Oeffnen der Röhre Sauerstoff aus der Luft absorbirt, wie denn auch der Gehalt an Kohlenstoff sich jedesmal geringer zeigte. Auch war in der Röhre beim Oeffnen stets verminderter Druck.

Unter Einhaltung grösster Vorsichtsmaassregeln wurden nun drei Portionen des Kohlenwasserstoffs rein dargestellt und sorgfältig untersucht.

Die Analysen der ersten Portion gaben folgende Resultate:

1) 0,1060 Grm. der Subst. gaben 0,3390 Grm. CO_2 u. 0,1295 Grm. H_2O.
2) 0,1080 „ „ „ „ 0,3455 „ „ „ 0,1320 „ „
3) 0,1180 „ „ „ „ 0,3760 „ „ „ 0,1400 „ „

	Berechnet.		Gefunden.		
			1.	2.	3.
C_{10}	120	86,95	87,22	87,24	86,90
H_{18}	18	13,05	13,57	13,58	13,18
	138	100,00	100,79	100,82	100,08

Bestimmung der Dampfdichte:

Gewicht der Substanz	0,0515	Grm.
Volum des Dampfes bei 184°	85,8	Ccm.
Barometerstand bei 0°	758,7	Mm.
Quecksilbersäule in dem Apparat bei 184°	540	„
„ „ „ „ „ 27°	100	„
Spannkraft des Quecksilbers bei 184°	12,54	„

Auf Luft reducirt, ergiebt sich die Dichte 4,77; für $C_{10}H_{18}$ wird berechnet der Werth: 4,78.

Analysen der zweiten und dritten Portion des Kohlenwasserstoffs:

1) 0,1495 Grm. der Substanz aus der zweiten Portion gaben 0,4765 Grm. CO_2 und 0,1810 Grm. H_2O.

2) 0,1620 Grm. der Substanz aus der dritten Portion gaben 0,5130 Grm. CO_2 und 0,1950 Grm. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.	
			1.	2.
C_{10}	120	86,95	86,92	86,36
H_{18}	18	13,05	13,45	13,37
	138	100,00	100,37	99,73

Bestimmung des specifischen Gewichts für drei Portionen des Kohlenwasserstoffs:

	1. Grm.	2. Grm.	3. Grm.	
Gewicht des Wassers bei 0°	2,0050	2,0050	2,0050	
„ „ $C_{10}H_{18}$ „ 0°	1,5685	1,5750		
„ „ „ „ 15°	1,5450	1,5515		
„ „ „ „ 20°	1,5370	1,5445	1,5495	
Spec. Gewicht des $C_{10}H_{18}$ bei 0°	0,7825	0,7855		d. Wass. bei 0°
„ „ „ „ „ 15°	0,7705	0,7738		d. Wass. bei 0°
„ „ „ „ „ 20°	0,7665	0,7703	0,7728[1]	d. Wass. bei 0°

Sodann wurde die Bestimmung der Brechungsindices für drei Linien des Wasserstoffs (α, β und γ) gemacht. Aus einigen Beobachtungen wurden die mittleren Grössen genommen und folgende Resultate erhalten:

1. Port.on.	2. Portion.	3. Portion.
$n_\alpha^{21°} = 1{,}44400.$	$n_\alpha^{20°} = 1{,}45160.$	$n_\alpha^{20{,}6°} = 1{,}45355.$
$n_\beta^{21°} = 1{,}45603.$	$n_\beta^{20°} = 1{,}46447.$	$n_\beta^{20{,}6°} =$ ———
$n_\gamma^{21°} = 1{,}49220.$	$n_\gamma^{20°} = 1{,}47288.$	$n_\gamma^{20{,}6°} = 1{,}47557.$

[1]) Bei 20,6°.

Daraus berechnet sich der Dispersionscoëfficient des Kohlenwasserstoffs:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$B = 0{,}62918$	0,67311	0,73818

Die Brechungsindices, bezogen auf den Strahl mit unendlicher Wellenlänge:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$A = 1{,}43171$	1,43600	1,43642

Specifisches Brechungsvermögen, bezogen auf den Strahl mit unendlicher Wellenlänge:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$\frac{A-1}{D^{21°}} = 0{,}5639$	0,56601	0,5647

Molecularbrechungsvermögen, bezogen auf den Strahl mit unendlicher Wellenlänge:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$P\frac{A-1}{D^{21°}} = 71{,}8182$	78,1095	77,9286

Unterschied zwischen dem berechneten und gefundenen Brechungsvermögen:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
6,02	6,31	6,1

Spec. Brechungsvermögen, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$\frac{n_\alpha-1}{D^{21°}} = 0{,}5800$	0,5862	0,5869

Molecularbrechungsvermögen, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
$P\frac{n_\alpha-1}{D^{21°}} = 80{,}0400$	80,8976	80,9922

Unterschied zwischen dem berechneten und gefundenen Brechungsvermögen:

1. Portion.	2. Portion.	3. Portion.
6,64	7,49	7,59

Da die erhaltenen Resultate unsere Frage gar nicht erläutern, so wurde ein anderer Weg der Untersuchung gewählt; statt des reinen Kohlenwasserstoffs wurden Lösungen

desselben in Benzol von verschiedenem Procentgehalt optisch untersucht.

Die Dichte der Lösungen bei der Temperatur, bei welcher der Brechungsindex bestimmt wurde, auf Wasser bei 0° bezogen, war folgende:

	1.	2.	3.	4.	5.
D =	0,8547	0,8652	0,8681	0,8546	0,8616

Procentverhältniss der Lösungen:

	1.	2.	3.	4.	5.
$C_{10}H_{18}$ =	18 %	10,23 %	9 %	18,78 %	13,76 %
C_6H_6 =	82 „	89,77 „	91 „	81,22 „	86,24 „

Brechungsindices der Lösungen:

1.	2.	3.
$N_\alpha^{19,6°} = 1{,}48643$	$N_\alpha^{19,3°} = 1{,}49031$	$N_\alpha^{19,4°} = 1{,}49160$
$N_\beta^{19,6°} = 1{,}50241$	$N_\beta^{19,3°} = 1{,}50665$	$N_\beta^{19,4°} = 1{,}50800$
$N_\gamma^{19,6°} = 1{,}51230$	$N_\gamma^{19,3°} = 1{,}51690$	$N_\gamma^{19,4°} =$ ———

4.	5.
$N_\alpha^{21,6°} = 1{,}48520$	$N_\alpha^{22,4°} = 1{,}48834$
$N_\beta^{21,6°} = 1{,}50092$	$N_\beta^{22,4°} = 1{,}50470$
$N_\gamma^{21,6°} = 1{,}51056$	$N_\gamma^{22,4°} = 1{,}51470$

Aus diesen Resultaten wurde das specifische Brechungsvermögen der Lösungen, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs, $\left(\frac{N-1}{D}\right)$, und auf den Strahl mit unendlicher Wellenlänge $\left(\frac{A-1}{D}\right)$ berechnet; dann lässt sich nach Biot's Formeln:

$$P\frac{N-1}{D} = \frac{n-1}{d}\varrho + \frac{n'-1}{d'}\varrho$$

und

$$P\frac{A-1}{D} = \frac{A-1}{d}\varrho + \frac{A'-1}{d'}\varrho',$$

das specifische Brechungsvermögen des Kohlenwasserstoffs für beide Strahlen $\left(\frac{n-1}{d}$ und $\frac{A-1}{d}\right)$ und das moleculare Brechungsvermögen $\left(P\frac{n-1}{d}$ und $P\frac{A-1}{d}\right)$ berechnen. Die

Grössen in den oben angeführten Formeln: $\frac{n'-1}{d'}$ und $\frac{A'-1}{d'}$ sind Grössen, welche das specifische Brechungsvermögen des Benzols ausdrücken und in den angeführten Gleichungen bekannt sind:

$$\frac{n'-1}{d'} = 0{,}5635.$$

$$\frac{A'-1}{d'} = 0{,}5410.$$

	1. Lösung.	2. Lösung.	3. Lösung.	4. Lösung.	5. Lösung.
$\frac{N-1}{D}$ =	0,56912	0,56670	0,5663	0,56775	0,56678

Dispersionscoëfficient der Lösungen:

	1.	2.	3.	4.	5.
B =	0,83578	0,85460	0,85774	0,82217	0,85565

Brechungsindices der Lösungen, bezogen auf den unendlichen Strahl:

	1.	2.	3.	4.	5.
A =	1,46705	1,47049	1,47171	1,46614	1,4685

Specifisches Brechungsvermögen der Lösungen, bezogen auf den unendlichen Strahl:

	1.	2.	3.	4.	5.
$\frac{A-1}{D}$ =	0,5464	0,5438	0,54338	0,54545	0,54376

Hieraus ist das spec. Brechungsvermögen des Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{18}$, bezogen auf die Linie α des Wasserstoffs:

	1.	2.	3.	4.	5.
$\frac{n-1}{d}$ =	0,59472	0,5953	0,5944	0,5861	0,58735

Das moleculare Brechungsvermögen aber:

	1.	2.	3.	4.	5.
$P\frac{n-1}{d}$ =	82,0713	82,15	82,0272	80,8818	81,0543

Unterschied zwischen dem gefundenen und berechneten Brechungsvermögen:

1.	2.	3.	4.	5.
8,67	8,75	8,63	7,48	7,65

Specifisches Brechungsvermögen des Kohlenwasserstoffs, bezogen auf den unendlichen Strahl:

	1.	2.	3.	4.	5.
$\frac{A-1}{d}$ =	0,5711	0,56935	0,5674	0,56468	0,56106

Moleculares Brechungsvermögen bezogen auf denselben Strahl:

	1.	2.	3.	4.	5.
$P\frac{A-1}{d}$ =	78,8118	78,5703	78,3012	77,9989	77,4263

Unterschied zwischen den gefundenen und theoretischen Grössen:

1.	2.	3.	4.	5.
7,01	6,77	6,50	6,12	5,63

Schliesslich werde ich die Resultate der optischen Untersuchungen des Kohlenwasserstoffs in zwei Tabellen (S. 406 u. 407) anschaulich machen, wo in der ersten die Untersuchungen des reinen, in der zweiten aber des in Benzollösungen angewandten Kohlenwasserstoffs angeführt sind. In der letzteren Tabelle habe ich die analytischen Resultate der untersuchten Portionen nicht angeführt, weil sie in der ersten unter entsprechenden Nummern schon angeführt sind. Die Brechungsindices, bezogen auf den Strahl mit unendlicher Wellenlänge, sind in allen Fällen aus n_α und n_β berechnet (ausser No. 5 der ersten Tabelle, wo derselbe aus n_α und n_γ berechnet ist).

Die gewonnenen Resultate stehen mit der von Brühl gegebenen Regel nicht im Einklang. Auffallend ist es, dass trotz der Reinheit des angewandten Kohlenwasserstoffs bei seiner optischen Untersuchung keine scharf übereinstimmenden Zahlen erhalten wurden. Eine Erklärung lässt sich dafür bislang nicht geben.

Tabelle I.

Der Kohlenwasserst. $C_{10}H_{18}$.	Die Resultate der Analyse.	Temperatur.	n_α	n_β	n_γ	Spec. Gew.	A	B	$\frac{n_\alpha - 1}{D}$	$\frac{A-1}{D}$	$R\frac{n_\alpha - 1}{D}$	R_α	Diff.	$P\frac{A-1}{D}$	R_A	Diff.
1	C = 86,90 H = 13,25 100,15	21,1°	1,44420	1,44500	—	0,7705	1,4305	0,5910	0,5765	0,5587	79,56	73,4	6,16	77,10	71,8	5,3
2	C = 86,13 H = 13,32 99,45	19,8	1,44670	1,45950	1,44650	0,7681	1,43118	0,66945	0,5816	0,5613	80,26	73,4	6,86	77,46	71,8	5,66
3	C = 86,90 H = 13,18 100,08	21	1,44400	1,45603	1,49220	0,7655	1,43171	0,62918	0,5800	0,5639	80,04	73,4	6,64	77,82	71,8	6,02
4	C = 86,92 H = 13,45 100,37	20	1,45160	1,46447	1,47228	0,7703	1,43600	0,67311	0,5862	0,56601	80,89	73,4	7,49	78,11	71,8	6,31
5	C = 86,36 H = 13,37 99,73	20,6	1,45355	—	1,47557	0,7728	1,43642[1]	0,73818	0,5869	0,5647	80,99	73,4	7,59	77,93	71,8	6,13

[1]) Berechnet aus n_α und n_γ.

Tabelle II.

Lösungen des Kohlenwasserstoffs in Benzol.	Procentverhältniss der Lösungen.	Temperatur.	Spec. Gewicht.	N_α	N_β	N_γ	A	B	$\frac{n_\alpha - 1}{d}$	$\frac{A-1}{d}$	$P\frac{n_\alpha - 1}{d}$	R_α	Diff.	$P\frac{A-1}{d}$	R_A	Diff.
1	$C_{10}H_{18}=18$ $C_6H_6=82$	19,6°	0,8547	1,48643	1,50241	1,51231	1,46705	0,83578	0,59472	0,5711	82,07	73,4	8,67	78,81	71,8	7,01
2	$C_{10}H_{18}=10,23$ $C_6H_6=89,77$	19,3	0,8652	1,49031	1,50665	1,51690	1,47049	0,85460	0,5953	0,56935	82,15	73,4	8,75	78,57	71,8	6,77
3	$C_{10}H_{18}=9$ $C_6H_6=91$	19,4	0,8681	1,49160	1,50800	—	1,47177	0,85774	0,5944	0,5674	82,03	73,4	8,63	78,30	71,8	6,50
4	$C_{10}H_{18}=18,78$ $C_6H_6=81,22$	21,6	0,8546	1,48520	1,50092	1,51056	1,46614	0,82217	0,5861	0,56468	82,88	73,4	7,48	77,92	71,8	6,12
5	$C_{10}H_{18}=13,76$ $C_6H_6=86,24$	22,4	0,8616	1,48834	1,50470	1,51470	1,4685	0,85565	0,58735	0,56106	81,05	73,4	7,65	77,43	71,8	5,63

Kritisch-chemische Gänge;

von

H. Kolbe.

I.

Unmittelbare Veranlassung zur Veröffentlichung dieser kritischen Gänge giebt mir die unlängst erschienene, umfangreiche Abhandlung[1]) von Emil Fischer über „Caffeïn, Theobromin, Xanthin und Guanin", ein unübertroffenes Muster für Solche, welche lernen wollen, wie man Berichte über die Ergebnisse chemischer Experimental-Untersuchungen nicht abfassen, und Schlussfolgerungen daraus nicht ziehen soll.

Ich knüpfe an den, gleich auf der ersten Seite sich findenden Satz an, welcher so lautet:

„Vor Allem scheint man sich der Hoffnung hingegeben zu haben, mit der Lösung des Hauptproblems, mit der Aufklärung der Harnsäureconstitution[2]), zugleich den Schlüssel für die Erkenntniss jener Substanzen mühelos zu gewinnen."

„Bis jetzt ist die Erwartung getäuscht worden. Trotz aller Bemühungen ist die atomistische Structur der Harnsäure räthselhaft geblieben[3]), und es ist noch kaum der Weg angedeutet, auf dem es gelingen mag, die Frage der Entscheidung zuzuführen."

„Unter diesen Umständen schien es mir angezeigt, das Studium jener Basen unabhängig von der Harnsäure aufzunehmen, um aus ihrer Kenntniss vielleicht umgekehrt neue Gesichtspunkte für die Erforschung der letzteren zu gewinnen." [4])

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. (1882) **215**, 253 ff.

[2]) *„Harnsäureconstitution"*? — Fischer meint damit gewiss: „Constitution der Harnsäure"! H. K.

[3]) Und wird es ewig bleiben, — ich meine die Structur, nicht die chemische Constitution im Sinne von Berzelius. H. K.

[4]) Ich bin den entgegengesetzten Weg gegangen. Meine Studien über die chemische Constitution der Harnsäure und ihrer Derivate,

Fischer gebraucht die Worte: „Atomistische Struktur der Harnsäure", sagt aber nicht, was er darunter versteht. Was heisst „Atomistische Struktur" überhaupt? Ist das die nämliche Sorte von Struktur, wie „chemische Struktur" oder wie „chemische Constitution", welche letzteren Worte in seiner Abhandlung abwechselnd und, wie es scheint, gleichbedeutend gebraucht sind?

Hr. Fischer war es seinen Lesern schuldig, vorweg eine Erklärung darüber abzugeben, was ihm das Wort: „Atomistische Struktur" bedeutet, um so mehr, als bis jetzt meines Wissens noch nirgends mit verständlichen, klaren Worten ausgesprochen ist, was denn eigentlich unter „chemische Struktur" verstanden wird.

Wenn aber Hr. Fischer „chemische Struktur" für gleichbedeutend hält mit „chemische Constitution" in modernem Sinne des Wortes, d. h. im Sinne einer der zahlreichen, von einander sehr abweichenden Interpretationen desselben, welche von Kekulé, Butlerow, Heintz, Erlenmeyer und anderen Struktur-Autoren[1]) gegeben sind, oder wenn er alle jene Definitionen verwirft, und gar eine eigene Definition davon im Sinne hat, so war er es den Lesern erst recht schuldig, seiner Abhandlung einen Commentar beizufügen, und deutlich auszusprechen, was ihm atomistische Struktur etc. ist.

Fischer spricht in seiner Abhandlung wiederholt von der Constitution des Caffeïns. Er ist uns die Erklärung darüber schuldig geblieben, ob er hier mit Kekulé die Lagerung der Atome im Caffeïn im Sinne hat, oder, mit Butlerow, die Art und Weise der gegenseitigen Bindung der elementaren Atome im Caffeïn, oder mit demselben (andere Lesart) die Beschaffenheit des Caffeïns, wo-

---

deren Ergebnisse vorläufig in meinem kurzen Lehrbuche der organischen Chemie (S. 719 ff.) gedrängt niedergelegt sind, haben mich weiterhin zu Vorstellungen auch über die Zusammensetzungsweise des Caffeïns, Theobromins etc. geleitet, welche, wie kaum anders zu erwarten, von denen des Hrn. Fischer himmelweit verschieden sind. H. K.

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **24**, 389.

nach dasselbe Elemente enthält, die verschieden fest an einander gekettet sind, oder mit v. Gorup-Besanez, die Lagerung der Atome, die Gruppirung derselben im Molekül des Caffeïns, worüber wir aus seiner Bildungsweise, seinem Verhalten und seinen Umsetzungen Anschauungen gewinnen, oder mit Erlenmeyer: Die Aneinanderfügungsweise der Elementarbestandtheile des Caffeïns, oder mit demselben (andere Lesart): die Ruhelage der Bestandtheile des Caffeïns.

Fischer sagt S. 313: „Die im Vorhergehenden niedergelegten experimentellen Resultate scheinen mir richtig zusammengefasst völlig auszureichen, um ein sicheres Urtheil über die Constitution des Caffeïns zu gewinnen."

Heisst das nun (mit Heintz): .... um ein sicheres Urtheil über die Beschaffenheit des Caffeïns zu gewinnen, wonach dasselbe die Elemente enthält, die verschieden fest aneinander gekettet sind, oder (mit demselben): um ein sicheres Urtheil über die Beschaffenheit des Caffeïns zu gewinnen, welche dasselbe vermöge der relativen Entfernung seiner Atome von einander erlangt, oder mit Erlenmeyer: um ein sicheres Urtheil über die Ruhelage der Bestandtheile des Caffeïns zu gewinnen? etc. etc.

Fischer sagt darüber Nichts, er überlässt es dem Leser, sich dabei zu denken, was er will. Fischer bedauert (S. 253), dass die atomistische Struktur der Harnsäure räthselhaft geblieben sei. Ich sage ihm, und er würde sich das selbst sagen können, wenn er nicht in den verworrenen Vorstellungen der sog. Strukturchemie befangen wäre, dass, er mag unter den zahlreichen Definitionen von chemischer Struktur wählen, welche er will, die wirkliche chemische Constitution der Harnsäure mit solchen Hirngespinsten niemals aufgeklärt wird, weil die Chemie etwas Anderes und etwas Besseres ist, als chemische Mechanik.

Hr. Fischer, und die, denen er ohne eigenes Urtheil blindlings folgt, wie Baeyer, Kekulé u. A., werden die Struktur eines Gebäudes erkennen, wenn sie davon den Putz abkratzen („abbauen" heisst wohl solche technisch-chemische

Operation), und dann wahrnehmen, dass das Haus aus Backsteinen gebaut ist, noch weiter, wie und wo diese Steine an einander gefügt, geklebt, geleimt sind, wo sie an einander sitzen[1]), wo einfache und doppelte Bindung dieser Atome des Maurers vorhanden ist, wo dieselben Atome, nämlich Bausteine, sich, um mit Kekulé zu reden, gegen einander aufrichten, um eine Wölbung hervorzubringen, mit welchem Bindemittel die Steine verkittet sind, wo gewöhnlicher Mörtel, wo Gyps, wo Wassercement angewendet ist, wo die Steine einer Querwand, Seitenkette, in die der Hauptwand, Hauptkette, sich einhängen, und sie werden noch nach vielen anderen Seiten hin von der Struktur des Gebäudes genaue Kenntniss nehmen können.

Die Lösung solcher Aufgaben ist Sache des mechanischen Bautechnikers. Der Strukturchemiker, welcher vermeint, auf ähnliche Weise die mechanische Struktur chemischer Verbindungen entziffern zu sollen, würdigt damit unsere Wissenschaft herab; er leistet selbst nur mechanische Arbeit. Unvermögend, chemische Vorstellungen mit klaren, allgemein verständlichen Worten auszusprechen, weiss er blos mit mechanischen Hülfsmitteln zu arbeiten; dieses sein Handwerkszeug sind die Formeln, als Hauptaufgabe seiner Chemie gilt ihm die Gewinnung von Formeln. Wird ihm der Gebrauch von Formeln und Formelbildern oder, was dasselbe ist, der Gebrauch von Feder und Papier vorenthalten, so steht die Mechanik still, er kann sich nicht mehr deutlich machen.

Der wissenschaftliche Chemiker, welcher sich höhere Ziele setzt, als der mechanische Strukturchemiker, und welcher unter Constitution mit Berzelius das versteht, was das Wort ausdrückt: „Verfassung“, welcher bei seinen Untersuchungen organischer Verbindungen von dem Erfahrungssatz ausgeht, dass die organischen Verbindungen mehr oder weniger einfache Abkömmlinge der anorganischen Verbindungen sind, bedarf des Handwerkzeugs der chemischen Formeln nicht, er arbeitet mit dem Geiste, er versteht seine

[1]) Vergl. Baeyer, Ber. Berl. chem. Ges. 1882, S. 2100.

chemischen Vorstellungen in deutliche Worte zu kleiden und auch ohne Formeln auszudrücken.

Dass dies auch bei Körpern von recht complicirter Zusammensetzung möglich, sogar leicht ausführbar ist, will ich hier an einem Beispiele darthun. Ich wähle dazu die Verbindung, von welcher E. Fischer sich dahin ausspricht, dass ihre atomistische Struktur trotz aller Bemühungen räthselhaft geblieben sei, die Harnsäure. Ich habe in neuerer Zeit über die chemische Constitution gerade dieser Verbindung viel nachgedacht, und aus den Ergebnissen der zahlreichen Experimentaluntersuchungen, welche seit 50 Jahren über diesen Gegenstand publicirt sind, mir eine Ansicht gebildet, welche meines Erachtens auch in die chemische Constitution der sehr zahlreichen Derivate der Harnsäure, einschliesslich des Caffeïns etc., Einblick zu geben verspricht.

Als Ergebniss dieser Speculation spreche ich hier den Satz aus: Die Harnsäure ist Substitutionsprodukt der Barbitursäure.

Was ist Barbitursäure, und wie leitet sich daraus die Harnsäure ab?

Ich hole, mit absichtlichem Beiseitelassen aller Formeln, etwas weit aus, um zugleich auch an diesem Beispiele darzuthun, dass und wie leicht eine so complicirte Substanz, wie die Harnsäure, auf die einfachsten anorganischen Verbindungen sich zurückführen lässt.

Wenn Methyl-Natrium und Kohlensäure zusammentreffen, so verbinden sie sich direct zu essigsaurem Natron. Diese und zahlreiche andere Thatsachen haben zu der Annahme geleitet, dass die Essigsäure das Derivat des noch hypothetischen Kohlensäurehydrats ist, welches an Stelle von einem Atom Hydroxyl ein Atom Methyl enthält: Methylcarbonsäure. Durch Austausch eines der drei Wasserstoffatome des Methyls dieser Methylcarbonsäure gegen Chlor entsteht Monochloressigsäure, aus dieser durch Austausch des Chlors gegen Cyan die Cyanessigsäure und hieraus Carboxyl-Essigsäure, Malonsäure.

Aus dieser Malonsäure geht durch Erhitzen mit Harnstoff, dem Produkte der Vereinigung von ebenfalls zwei anorganischen Verbindungen, Kohlensäure und Ammoniak, die Barbitursäure hervor. — Der Process verläuft so, dass aus Harnstoff, dem Derivat des Ammoniaks, welches das, aus einem Atom Kohlenstoff, einem Atom Sauerstoff und einem Atom Amid bestehende, Radical der Carbaminsäure an Stelle von einem At. Wasserstoff enthält, die Elemente von einem Molekül Wasser sich abspalten, wodurch Cyanamid entsteht, d. i. Ammoniak, worin Cyan die Stelle von einem Atom Wasserstoff vertritt, und dass eben dieses Cyanamid mit den Bestandtheilen des einen Carboxyls der Malonsäure derart in Wechselwirkung tritt, dass Wasser und ein Derivat des Carboxyls entsteht, welches an Stelle des ausgemerzten Hydroxyls Cyamid enthält, d. i. Amid, in welchem ein Atom Cyan für ein Atom Wasserstoff fungirt. Das resultirende einwerthige Radical nenne ich Carbonylcyamid.

Hiernach ist die Barbitursäure das Monocyamid der Malonsäure, d. i. Carboxyl-Essigsäure-Cyamid.

Aus dieser Barbitursäure werden durch bekannte Processe nach einander: Brombarbitursäure, Nitro- und Amidobarbitursäure erzeugt. Letztere enthält Amid an Stelle eines der beiden noch nicht substituirten typischen Wasserstoffatome des Methyls der Malonsäure resp. Essigsäure.

Denken wir uns dieses Amid der Amidobarbitursäure durch Hydroxyl ersetzt, so resultirt Oxybarbitursäure, d. i. Oxymalonsäurecyamid. Substituiren wir endlich in letzterer Verbindung das zweite Carboxyl auch noch durch Carbonylcyamid, so haben wir: „Harnsäure".

Wir können demnach die Harnsäure als Oxybarbitursäurecyamid bezeichnen, d. h. als Oxymalonsäure, welche, an Stelle der beiden Carboxyle, zwei Atome Carbonylcyamid enthält.[1])

[1]) Diese Auffassung wird sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es gelingt, aus 1 Mol. Oxymalonsäure und 2 Mol. Harnstoff durch geeignete Behandlung direct 1 Mol. Harnsäure neben 4 Mol. Wasser darzustellen.

Dasjenige Derivat der Harnsäure, welches ein Atom Sauerstoff weniger, welches an Stelle des Hydroxylatoms Wasserstoff enthält, also das Malonsäure-Dicarbonylcyamid, hat die Zusammensetzung des Xanthins.[1])

Das Substitutionsprodukt dieses Malonsäure-Dicarbonylcyamids, welches an Stelle der zwei typischen Methylwasserstoffatome der Malonsäure zwei Atome Methyl enthält, hat die Zusammensetzung des Theobromins, und dasjenige, worin ausserdem noch ein Wasserstoffatom von einem der beiden Carbonylcyamide durch Methyl substituirt ist, die des Caffeïns.

Voraussichtlich existirt neben diesen noch ein vierfach methylirtes Xanthin.

Mit vorstehenden Darlegungen habe ich Zweierlei beabsichtigt, einmal den Beweis zu führen, dass chemische Formeln, deren Werth als Hülfsmittel zur Erleichterung des Verständnisses ich durchaus nicht verkenne, nicht durchaus nothwendig, geschweige denn unentbehrlich sind, um den Vorstellungen des Chemikers über die Constitution chemischer Verbindungen, selbst von so complicirten, wie die Harnsäure ist, verständlichen Ausdruck zu geben, und dass, wenn die Vorstellungen klar sind, diess blos mit Worten geschehen kann (was dem mechanischen Structurchemiker eben nicht möglich ist); und sodann, darzuthun, dass, wie die einfacheren organischen Verbindungen, so auch die complicirtest zusammengesetzten auf die Zusammensetzungsweise der anorganischen Verbindungen zurückgeführt werden sollen, wenn man ein klares Urtheil über ihre Constitution[2]) gewinnen will.

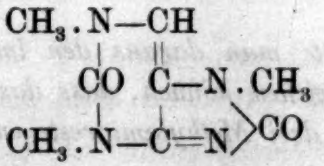
---

[1]) Vielleicht erhält man Xanthin durch Erhitzen von Malonsäure und Harnstoff unter Mitwirkung Wasser entziehender Mittel.

[2]) Selbstverständlich hat für mich das Wort „Constitution“ nur die Bedeutung, in welcher es von Berzelius gebraucht ist, und nicht die, in welcher Strukturchemiker nach der frivolen Corrumpirung es gebrauchen, welche Kekulé verschuldet hat, um eine Begriffsverwirrung hervorzubringen, und dann im Trüben zu fischen (vergl. dies. Journ. [2] **23**, 376).

Diesem Grundsatze folgend, habe ich die Ansicht gewonnen, dass die Harnsäure ein Derivat der Essigsäure, und weiterhin der Malonsäure, dass sie Oxymalonsäure-Dicarbonylcyamid ist, dass das Xanthin Malonsäure-Dicarbonylcyamid, und dass das Caffeïn Dimethylmalonsäure-Dicarbonylcyamid sei. — Und nun höre, oder vielmehr sehe man, was E. Fischer unter Caffeïn versteht!

Der Strukturchemiker E. Fischer, welcher von der Constitution des Caffeïns überhaupt keine Vorstellung hat, und die bei ihm nicht vorhandenen Vorstellungen natürlich nicht mit Worten auszusprechen vermag, speist uns S. 314 mit einem Formelbild ab, mit einem gemalten Schema, welches so aussieht:



welchem er dann noch die Erklärung anfügt, man könne hiernach das Caffeïn als ein Diuret der noch unbekannten, und vielleicht nicht beständigen Dihydrooxyacrylsäure: $CH(OH) = C(OH) - COOH$ betrachten.[1])

Wer das, was ich zuvor über die Constitution der Harnsäure und derjenigen Verbindungen, aus denen sie sich ableitet, mit Worten ausgesprochen habe, durch Formeln illustrirt sehen will, wird das, mit Ausnahme meiner erst später gewonnenen Anschauungen über die Constitution des Caffeïns etc. in meinem kurzen Lehrbuche der organischen Chemie in gedrängter Zusammenstellung finden.

Beim kritischen Durchgehen von Fischer's Abhandlung bin ich noch vielen anderen, höchst seltsamen Dingen begegnet, über welche der Leser gern Aufklärung hätte. So steht S. 261:

„Ich werde jedoch später auf eine principielle Verschie-

---

[1]) Wer dieses liest, und wessen Sinn von dem Spiritismus strukturchemischer Lehren noch nicht ganz verdustert ist, dem bleibt Nichts übrig, als — Staunen.

denheit der Harnsäure von dem Caffeïn und seinen Homologen aufmerksam machen."

Neugierig, was Fischer unter principieller (das heisst doch grundsätzlicher) Verschiedenheit der Harnsäure und des Caffeïns verstehe, habe ich eifrig nach der Stelle seiner Abhandlung gesucht, wo er noch besonders darauf aufmerksam zu machen verspricht, leider — vergebens. Möchte er doch die Chemiker nachträglich darüber belehren.

Ebenso würde Fischer sich dem Leser verpflichten, welchem ernstlich daran liegt, seine Abhandlung zu verstehen, was an vielen Stellen ohne nähere Erklärungen unmöglich ist, wenn er den Sinn seiner Worte verdeutlichen wollte. S. 255 steht:

„... *So hätte man daraus den immerhin recht werthvollen Schluss ziehen können, dass das Caffeïn einen Ammoniakrest und drei Methylaminreste enthalte.*"

Was versteht Fischer hier wohl unter Ammoniakrest und nun gar unter drei Methylaminresten? Ein Rest ist das, was übrig bleibt, wenn man von einer Grösse etwas wegnimmt. Die hier in Frage stehende Grösse ist Ammoniak. Denkt man sich davon ein Atom Wasserstoff weg, so bleibt das einwerthige Radical Amid; zieht man vom Ammoniak zwei Atome Wasserstoff ab, so resultirt das zweiwerthige Imid, nach Subtraction von drei Atomen Wasserstoff bleibt der dreiwerthige Stickstoff übrig etc. Alle drei lassen sich, wenn man unklar und mehrdeutig sich auszudrücken befleissigt, Ammoniakreste nennen, und wirklich passirte es mir kürzlich in der Unterhaltung mit einem Strukturchemiker, dass er in einem Athemzuge Amid und Imid, beide als Ammoniakreste bezeichnete, und, als ich ihn darauf aufmerksam machte, dass das doch nicht wohl angehe, zugestand, dass man, um Abhandlungen der Strukturchemiker zu verstehen, Vieles errathen müsse. Die Abhandlung von Fischer hat mir das vollauf bestätigt.

Ich möchte einen Preis aussetzen, wenn derselbe überhaupt zu gewinnen wäre, für den, einschliesslich Hrn. Fischer selbst, welcher mir mit klaren Worten sagt, welchen Sinn

der folgende Satz hat, der sich auf S. 303 der Fischer'schen Abhandlung findet:

„Daraus liess sich weiter mit einiger Wahrscheinlichkeit folgern, dass das Theobromin einen einfach-methylirten Alloxankern enthalte.“

Was ist Alloxan? Fischer weiss das gewiss nicht, da ihm doch auch die Zusammensetzungsweise der Harnsäure nicht bekannt ist. Was ist Alloxankern? Fischer weiss das natürlich auch nicht. Das hindert ihn aber nicht, von einem methylirten Alloxankern zu sprechen, und zu erklären, dass derselbe ein Bestandtheil des Theobromins sei. Welch' wunderbare Erfolge hat doch die Strukturchemie aufzuweisen!

Aber damit hat Fischer seine Leistungsfähigkeit auf diesem Gebiete noch nicht erschöpft. Er sagt S. 288:

„Die Bildung des Methylhydantoïns aus der Hydrocaffursäure ist für die Aufklärung der Constitution des Caffeïns von hervorragender Bedeutung. Ich glaube durch diese Spaltung den vollgültigen Beweis erbracht zu haben, dass in dem Caffeïn, wenn ich mich so ausdrücken darf, neben dem dimethylirten Alloxankern der Kohlenstoff-Stickstoffkern des Methylhydantoïns enthalten ist.“

Fischer schiebt hier vorsichtig die Worte ein: „wenn ich mich so ausdrücken darf.“

Ich sage, Hr. Fischer darf sich so nicht ausdrücken, ohne zugleich mit klaren Worten zu sagen, was er unter dimethylirtem Alloxankern und was er unter Kohlenstoff-Stickstoffkern des Methylhydantoïns versteht. Viele Chemiker werden mit mir in der Lage sein, das auch nicht zu verstehen, es nicht einmal zu errathen. — Was ist überhaupt hier **Kern**? — Herr Fischer ist es dem Leser schuldig, davon eine klare Definition zu geben.

Ueber die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Amidosäuren;

vorläufige Mittheilung

von

E. Drechsel.

Bekanntlich geht Phtalsäure beim Erhitzen mit Kalkhydrat auf ca. 330° unter Abspaltung von Kohlensäure in Benzoësäure über. Diese Reaction liess es möglich erscheinen, dass durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Glycocoll in höherer Temperatur Hippursäure unter Entwicklung von Kohlensäure gebildet werde, indessen hat der Versuch gezeigt, dass hierbei andere Produkte entstehen, welche den sogen. Phtalimidobenzoësäuren Gabriel's[1]) offenbar analog und der Hippursäure ähnlich constituirt sind.

Zur Darstellung der neuen Verbindung erhitzt man in einem Kölbchen Phtalsäureanhydrid (2 Thle.) zum Schmelzen und giebt sodann gepulvertes Glycocoll (1 Thl.) hinzu, welches sich zum Theil sofort unter Aufbrausen löst. Dieses beruht aber nicht, wie es den Anschein haben könnte, auf der Entwicklung eines Gases, sondern nur von Wasserdampf. Unter fortwährendem Umschwenken erhitzt man dann über freiem Feuer, bis sich allmählich alles Glycocoll gelöst hat und das Produkt eine klare, schwach gelbe geschmolzene Masse darstellt, und lässt dann erkalten. Die Masse erstarrt bald vollkommen krystallinisch; man löst sie in viel kochendem Wasser, filtrirt, wenn nöthig, und lässt krystallisiren. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$C_6H_4(CO)_2O + H_2N.CH_2.CO_2H = C_6H_4(CO)_2.N.CH_2.CO_2H + H_2O.$$

und zwar quantitativ; der Gewichtsverlust beim Zusammenschmelzen des Glycocolls mit dem Anhydrid berechnet sich zu 8,07 % der Gesammtmenge, gefunden wurde derselbe zu 8,37 % (die Verflüchtigung einer Spur Anhydrid mit den Wasserdämpfen ist nicht wohl zu vermeiden).

---

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 11, 2261.

Die entstandene Verbindung, Phtalylglycocoll, oder, wie ich der Kürze und der Analogie mit der Hippursäure halber dieselbe zu nennen vorschlage, Phtalursäure, zeichnet sich durch ihr ganz ausserordentliches Krystallisationsvermögen aus. Aus heissen verdünnten wässrigen Lösungen scheidet sie sich häufig in Krystallen aus, welche die ganze Flüssigkeit durchsetzen; ich erhielt Nadeln von 15—20 Cm. Länge bei nur ca. 0,5 Mm. Dicke. Dieselben sind anscheinend rhombische Prismen, da sie aber in sehr feine Spitzen auslaufen, so wäre es wohl möglich, dass sie äusserst spitze Rhomboëder darstellen; leider sind diese langen Nadeln höchst zerbrechlich. Concentrirtere heisse wässrige Lösungen erstarren beim Erkalten völlig zu einem prächtigen, aus lauter diamantglänzenden Nadeln bestehenden Krystallbrei, da die Phtalursäure zwar in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem aber sehr leicht löslich ist. Wie bedeutend die Löslichkeit in höherer Temperatur wächst, geht am deutlichsten daraus hervor, dass eine heisse concentrirte Lösung durch Zugiessen von kaltem Wasser sofort krystallinisch gefällt wird, und hierauf beruht auch eine andere Erscheinung, welche man beim Lösen der Säure beobachtet. Erhitzt man nämlich eine gewisse Menge Säure mit Wasser, so wachsen aus derselben blumenkohlähnliche Massen heraus, so dass die ganze überstehende Flüssigkeit zu einem Krystallbrei werden kann; die am Boden gebildete heisse concentrirte Säurelösung wird beim Zusammentreffen mit dem obenstehenden noch kalten Wasser sofort wieder krystallinisch gefällt. In Alkohol ist die Säure auch löslich, ebenso aber schwer in Aether; durch Umkrystallisiren aus letzterem kann man sie fast völlig von dem Farbstoffe befreien, dem die rohe Säure ihre gelbe Farbe verdankt. Die Säure schmilzt bei 191—192° (uncorr.) und erstarrt bei ca. 156° unter beträchtlicher Contraction; höher erhitzt verhält sie sich ähnlich der Hippursäure, giebt ein öliges, krystallinisch erstarrendes Destillat, etwas kohlige Masse und schwachen Geruch nach Benzonitril. Gegen conc. Salzsäure verhält sie sich ganz wie Hippursäure; erhitzt man sie damit einige Stunden im kochenden Wasserbade, so krystallisirt beim Erkalten der Lösung nur Phtal-

säure aus, welche an ihrer Krystallform und dem Verhalten beim Erhitzen leicht als solche erkannt werden kann.

Die Phtalursäure ist eine starke Säure, welche kohlensaure Salze mit Leichtigkeit zersetzt; ihre Salze krystallisiren theilweise ganz prachtvoll.

Das Natronsalz ist in Wasser leicht löslich, und wird durch Alkohol gefällt; es krystallisirt in grossen flachen Prismen, oder kleinen vierseitigen, diamantglänzenden dicken Säulen, welche an trockner Luft etwas verwittern; die Lösung reagirt neutral.

Das Kalksalz wurde durch Sättigen der kochenden Säurelösung mit kohlensaurem Kalk erhalten; die Lösung reagirt neutral und setzt beim Abkühlen das Salz zunächst in äusserst dünnen flachen Prismen ab, welche anfangs sehr biegsam sind, allmählich aber dicker und fester werden. Die Mutterlauge giebt beim Verdampfen noch viel Salz, da die Löslichkeit desselben in Wasser mit der Temperatur nicht sehr zu wachsen scheint.

0,5324 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 139° 0,0378 Grm. H_2O und hinterliessen beim Glühen, nachherigem Lösen in verdünnter Salpetersäure und wiederholtem starken Glühen 0,0624 Grm. CaO. Die Verbindung: $(C_{10}H_6NO_4)_2Ca + 2H_2O$ enthält: 7,43 % H_2O, gef. 7,1 %, und 11,57 % CaO, gef. 11,72 %. Das Salz war demnach oberflächlich etwas verwittert; für das wasserfreie Salz berechnen sich 12,50 % CaO, gef. 12,62 %.

Das Platodiammoniumsalz, durch Neutralisiren der heissen Säurelösung mit kohlensaurem Platodiammoniumoxyd erhalten, ist völlig neutral, leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus theils in prachtvollen farblosen, stark lichtbrechenden grösseren Prismen, theils in kleinen Nadeln, welche beide kein Krystallwasser enthalten.

0,2242 Grm. der grösseren Prismen verloren 0,0005 Grm. in vier Stunden bei 120° und hinterliessen dann beim Glühen 0,0656 Grm. Pt; 0,4370 Grm. der feinen Nadeln gaben 0,0007 Grm. Verlust und 0,1285 Grm. Platin. Die Verbindung: $Pt\begin{cases} N_2H_6(C_{10}H_6NO_4) \\ N_2H_6(C_{10}H_6NO_4) \end{cases}$ enthält: 29,89 % Pt; gefunden wurden: I. 29,32 %, II. 29,45 % Pt.

Versetzt man eine mässig concentrirte warme wässrige Lösung des Natronsalzes unter Umschwenken mit Kupfer-

vitriollösung, so erstarrt das Ganze in kürzester Frist zu einer Krystallmasse, sodass man das Gefäss umkehren kann, ohne das etwas ausfliesst. Durch Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser wird das Salz rein erhalten. Es bildet licht himmelblaue, seideglänzende flache mikroskopische Prismen; bei langsamer Ausscheidung erscheint es dagegen in schönen rhombischen Tafeln.

0,5143 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 135° 0,0548 Grm. an Gewicht; der Rückstand lieferte beim starken Glühen an der Luft 0,0763 Grm. CuO. Die Verbindung: $(C_{10}H_6NO_4)_2Cu + 3H_2O$ enthält 10,28 % H_2O und 15,13 % CuO; gefunden wurden 10,65 % H_2O und 14,84 % CuO; das wasserfreie Salz enthält 16,86 % CuO, gefunden: 16,61 %. Das Salz enthielt demnach noch eine Spur anhängender Feuchtigkeit.

Bemerkenswerth ist noch, dass das Salz beim langsamen und sehr vorsichtigen Erhitzen im Porzellantiegel ein prachtvolles, aus langen flachen Nadeln bestehendes Sublimat gab; durch seine Unlöslichkeit im Petroleumäther unterscheidet es sich von Benzoësäure, und da es aus der heissen wässrigen Lösung wieder in schönen Nadeln, nicht in atlasglänzenden Blättchen krystallisirte, so kann es auch nicht wohl mit Phtalsäureanhydrid identisch sein. Weitere Versuche müssen die Natur dieses Körpers (Methylphtalimid?) aufklären.

Wird die wässrige Lösung der Säure mit überschüssigem Magnesiahydrat gekocht, so erhält man eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen ist; erst nach völliger Neutralisation mit Phtalursäure erhält man eine Lösung, welche zunächst beim Abdampfen einen theilweise amorph erstarrenden Syrup hinterlässt. Allmählich bilden sich einige Krystalle in demselben, und rührt man nun nach Zusatz von ein paar Tropfen Wasser gut durch, so erstarrt fast alles zu einem Krystallbrei, der in Wasser sehr leicht löslich ist.

Von den Salzen mit schweren Metalloxyden krystallisiren das Kobalt-, Manganoxydul-, Cadmium- und Zinksalz in schönen Tafeln und Prismen; das Silbersalz krystallisirt weniger gut, schwärzt sich am Lichte; das Nickelsalz krystallisirt auch nicht besonders schön, ebenso das Bleisalz.

Schmilzt man Phtalsäureanhydrid mit Leucin zusammen, so entweicht ebenfalls Wasser, doch macht sich gleichzeitig der Geruch nach Amylamin bemerklich; das Produkt schmilzt unter kochendem Wasser zu einem dicken Oel, welches in Wasser nur sehr wenig löslich zu sein scheint, und allmählich krystallinisch erstarrt; aus der überstehenden Flüssigkeit setzen sich nach längerem Stehen schöne Büschel aus haarfeinen Nadeln ab.

Taurin löst sich nicht in siedendem Phtalsäureanhydrid.

Die beschriebene Reaction zwischen Phtalsäureanhydrid und Glycocoll ist vielleicht eine allgemeine, wenigstens löst sich Glycocoll unter ganz ähnlichen Erscheinungen auch in geschmolzenem Bernsteinsäureanhydrid. Die Produkte sind aber leichter löslich und deshalb schwieriger rein darzustellen. Die Versuche sollen in der angedeuteten Richtung fortgesetzt werden; namentlich auch mit Sarkosin, welches entweder eine zweibasische Säure: $N\begin{cases}CH_2.CO_2H\\CO.C_6H_4.CO_2H\\CH_3\end{cases}$, oder unter Abgabe von Methylalkohol Phtalursäure geben kann.

Leipzig, im März 1883.

Kleine Mittheilungen;

von

Demselben.

1. Methode zur Anstellung von Versuchen in zugeschmolzenen Röhren im Kleinen.

Versuche in zugeschmolzenen Röhren von den gebräuchlichen Dimensionen erfordern viel Material, welches häufig genug durch Explosionen ganz verloren geht; es dürfte daher nicht ganz ungerechtfertigt erscheinen, eine Methode mitzutheilen, welche gestattet, die Versuche mit wenigen Milligrammen anzustellen, den Verlauf der Reaction genau zu

beobachten und die Gefahr einer Explosion auf ein Minimum zu verringern. Man erreicht diese Vortheile, indem man als Einschmelzrohr eine gewöhnliche Gasleitungsröhre von etwa 3—4 Mm. lichter Weite und 1 Mm. oder mehr Wandstärke benutzt. Die Röhre wird an einem Ende zugeschmolzen, nach dem Erkalten beschickt und nunmehr zu einer sehr langen, dickwandigen Capillare ausgezogen; die eigentliche Rohrlänge soll nach dem Ausziehen nicht mehr als 5—6 Cm. betragen, der Capillare giebt man dagegen eine Länge von 10—15 Cm. Zum Erhitzen setzt man das fertige Rohr in ein etwas weites und langes Proberöhrchen mittelst eines der Länge nach in der Mitte durchschnittenen, schlecht schliessenden Korkstopfens fest ein, sodass das untere Ende etwa 1—1,5 Cm. vom Boden des Proberöhrchens entfernt bleibt; in letzteres giebt man eine je nach der gewünschten Temperatur zu wählende Flüssigkeit in solcher Menge, dass das Versuchsröhrchen etwa zur Hälfte hineintaucht, und erhitzt dieselbe zum Kochen, wobei man die Flamme so regulirt, dass das ganze Versuchsröhrchen und ein Stück der Capillare von den Dämpfen umspült werden, ohne dass jedoch letztere den Kork berühren könnten. Das Ganze stellt man zweckmässig unter einen Abzug und lässt dessen Fenster herunter.

Man kann nun den Verlauf der Reaction ganz genau beobachten, ob und bei welcher Temperatur dieselbe eintritt, ob eine Bräunung oder eine Gasentwicklung etc. stattfindet, und da gewöhnliche Gasleitungsröhren erfahrungsgemäss einen ganz bedeutenden Druck aushalten, so hat man kaum eine Explosion zu fürchten, selbst nicht beim Erhitzen im Schwefeldampfe. Sollte aber dennoch eine solche eintreten, so sind die Folgen derselben ganz unbedeutend, da eben nur das grössere Proberöhrchen zerschlagen wird und der Verlust an Material ein kaum nennenswerther ist. Hat man sich aber durch solche Versuche im Kleinen erst über den Verlauf der Reaction orientirt, so ist es natürlich hernach viel leichter, für Versuche in grösserem Maassstabe die erforderlichen Vorkehrungen zu treffen.

2. Ueber die Anwendung von Phosphorsäure anstatt Schwefelsäure bei der Pettenkofer'schen Reaction auf Gallensäuren.

Vor einiger Zeit hatte ich angegeben, dass man bei Anstellung der Pettenkofer'schen Reaction auf Gallensäuren zweckmässiger syrupdicke Phosphorsäure anstatt der concentrirten Schwefelsäure anwende. In Nr. 43 der Chemikerzeitung vom vorigen Jahre findet sich nun eine Mittheilung von F. Becker, dass ihm die Reaction in dieser Abänderung nicht gelungen sei. Die Ursache dieses Misslingens kann nach meinen Erfahrungen eine doppelte sein: die Rothfärbung tritt nämlich nicht ein, wenn man zuviel Phosphorsäure oder auch zu concentrirte anwendet. Sicher gelingt dieselbe, wenn man die zu prüfende feste Substanz (z. B. ein winziges Körnchen cholalsaures Natron) nebst einer Spur Rohrzucker in ganz wenig (1—3 Tropfen) einer Mischung von 5 Vol. käuflicher syrupdicker Phosphorsäure mit 1 Vol. Wasser löst; erwärmt man jetzt das Ganze durch Eintauchen in kochendes Wasser, so stellt sich in kürzester Frist die schöne Rothfärbung ein, falls Gallensäuren zugegen sind.

Einfache Darstellungsweise von Phenetol.

Vor einer Reihe von Jahren ist in meinem Laboratorium versucht, Anisol und Phenetol durch Erhitzen concentrirter wässriger Lösungen von methyl- resp. äthylätherschwefelsaurem Alkalisalz und Phenolnatrium in einer Retorte mit aufrecht stehendem Kühler darzustellen. Dies Verfahren gab reichliche Ausbeute. Dasselbe ist meines Wissens nicht veröffentlicht ausser durch Prof. v. Meyer in seinem ausführlichen Lehr- und Handbuche der organischen Chemie Bd. II, S. 453, und neuerdings von mir in meinem kurzen Lehrbuche der organischen Chemie S. 389.

Es bedarf zu dieser Darstellung des reinen ätherschwefelsauren Salzes nicht. Man gewinnt gleiche Ausbeute auf folgende Weise:

Rohe Aetherschwefelsäure, wie man sie durch rasches Mischen gleicher Volume concentrirter Schwefelsäure und

starken Alkohols bereitet, wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, darauf mit so viel Soda neutralisirt, dass die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt, und die Salzlösung über freiem Feuer eingedamft, bis reichliche Mengen schwefelsaures Natron auskrystallisirt sind. Die davon warm abgegossene Lösung wird, wenn nöthig, durch ferneres Eindampfen noch mehr concentrirt, darauf mit dicklicher Lösung von Phenolnatrium vermischt, und das Gemisch in einem Autoclav unter sieben Atmosphärendruck einige Stunden auf der Temperatur von 150° erhalten.

Die Lösung von Phenolnatrium wird durch Vermischen der berechneten Mengen von Phenol und der käuflichen starken Natronlauge von 1,33 spec. Gewicht bereitet. Bei Berechnung der erforderlichen Mengen Phenol und ätherschwefelsaurem Salz geht man von der Annahme aus, dass vom verwendeten Alkohol 50 Procent als ätherschwefelsaures Natron gewonnen sind.

Nach Oeffnen des Autoclav sieht man das gebildete Phenetol auf dem halbfesten Salzgemisch schwimmen. Es wird abgehoben, mit Wasser geschüttelt und rectificirt.

Für Darstellung des Phenetols im Grossen möchte sich die Benutzung des rohen ätherschwefelsauren Kalks statt des Natronsalzes empfehlen, welches eben so reichliche Mengen davon giebt. Auf gleiche Weise lässt sich das Anisol, und ohne Zweifel auch Nitranisol resp. Nitrophenetol mittelst Nitrophenolnatrium gewinnen. H. Kolbe.

Die Ptomaïne; chemische, physiologische und gerichtlich-medicinische Untersuchungen;

von

J. Guareschi und A. Mosso in Turin.[1])

Einleitung.

Die nachfolgende Abhandlung zerfällt in drei Theile. Der erste enthält Untersuchungen über die Produkte der Fäulniss von Gehirn, Fibrin und Blut, und deren chemische und physiologische Eigenschaften, sowie über die Giftwirkung derselben im Vergleich mit anderen Giften, mit denen sie

[1]) Auszug aus Archives italiennes de Biologie II, S. 367, mitgetheilt von E. Drechsel.

möglicherweise verwechselt werden könnten. Ferner wurde auch vollkommen frisches Gehirn und Fleisch auf einen Gehalt von Ptomaïnen untersucht, wodurch die Verfasser zu einer Experimentalkritik der gebräuchlichsten Methoden zum Nachweis von Ptomaïnen und Alkoloïden in frischen Geweben geführt wurden. Als Resultat dieser für die gerichtliche Medicin wichtigen Versuche hat sich ergeben, dass die Anwendung der Schwefelsäure zur Behandlung thierischer Materien (Methode von Dragendorff) aufgegeben werden muss.

Der zweite Theil enthält neue Untersuchungen über gefaultes Fibrin. Da bei der Fäulniss thierischer Massen ansehnliche Mengen organischer Säuren entstehen, haben die Verfasser die Extraction der Ptomaïne ohne Zusatz einer anderen Säure zu bewerkstelligen gesucht. An diese Versuche werden sich andere über die Eigenschaften, Zusammensetzung und physiologische Wirkung der Ptomaïne aus anderen Eiweissstoffen und verschiedenen Organen anschliessen, wobei die Verfasser die Möglichkeit der Anwesenheit von Ptomaïnen in frischem Fleische berücksichtigt haben. Ferner wurden vergleichende Versuche angestellt über die Zusammensetzung und Giftwirkung derjenigen Ptomaine, welche sich aus Fleisch bei verschieden langer Dauer der Fäulniss (2, 4, 6, 8 und 10 Monate) unter sonst gleichen Bedingungen bilden.

Der dritte Theil endlich wird einen geschichtlichen und kritischen Ueberblick über die bisher erschienenen Arbeiten auf diesem Gebiete enthalten.

I. Die Lösungsmittel.

Da bei den folgenden Untersuchungen sehr bedeutende Mengen (oft mehrere Hektoliter) der verschiedenen Lösungsmittel gebraucht wurden, so haben die Verfasser, um nicht durch dieselben alkaloïdähnliche Substanzen in die Untersuchungsobjecte einzuführen, die grösste Sorgfalt auf deren völlige Reinigung verwendet.

Der Aether wurde zuerst zwei Mal mit angesäuertem, dann mit reinem Wasser gewaschen, und über Kalk destillirt; manchmal auch noch über Natrium rectificirt.

Der gewöhnliche, durch Destillation über Kalk gereinigte Aethylalkohol des Handels enthält fast stets kleine Mengen einer alkaloïdähnlichen Substanz, deren Geruch an den des Nicotins und des Pyridins erinnert; die Lösungen desselben werden durch Chlorgold, Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, und das Mayer'sche Reagens

gefällt, nicht aber durch Platinchlorid, Tannin, und geben nur wenig oder gar kein Berlinerblau mit einem Gemisch von Ferridcyankalium und Eisenchlorid. Einmal wurde auch eine Base gefunden, welche ausser durch die angegebenen Reagentien auch durch Platinchlorid krystallinisch gefällt wurde. Diese Befunde stimmen mit früheren Beobachtungen von Krämer und Pinner, Oser und E. Ludwig überein; zur Reinigung des Alkohols genügt es, denselben ein- oder zweimal mit etwas Weinsäure zu destilliren.

Aehnliche Verhältnisse zeigt der Amylalkohol, in welchem die Verfasser ebenso wie Haitinger beachtenswerthe Mengen Pyridin (0,5%) fanden; die Reinigung desselben geschah in derselben Weise wie bei dem Aethylalkohol.

Das Chloroform wurde durch Waschen mit reinem, dann mit schwach alkalischem (K_2CO_3) Wasser, Trocknen über $CaCl_2$ und Destilliren gereinigt.

Käuflicher Petroleumäther von Trommsdorff enthielt eine Spur einer Base, welche ähnlich wie Trimethylamin und etwas nach Pyridin roch, und schöne Octaëder eines Platindoppelsalzes gab.

Auch in krystallisirbarem Benzol von Böhringer und Sohn, sowie in Benzol von Merck (Siedep. 80—85°) fanden sich kleine Mengen von Pyridin.

Eine mit doppeltkohlensaurem Natron neutralisirte Lösung von Weinsäure gab mit reinem Aether geschüttelt keine Spur einer alkaloïdähnlichen Substanz ab.

II. Gefaulte Hirnmasse.

Zur Aufsuchung der Ptomaïne in gefaulter Hirnmasse benutzten die Verfasser die Methode von Stas u. Otto, und stellten Controlversuche nach genau dem gleichen Verfahren mit frischem Gehirn an. 36 Kilo Menschenhirn wurden 1—2 Monate in einem Glasballon bei 10—15° sich selbst überlassen; nach dieser Zeit waren sie in einen gleichförmigen Brei von sehr unangenehmen Geruch verwandelt, dessen ganze Menge mit 2 Vol. 97grädigem Alkohol und 100 Grm. Weinsäure einige Stunden bei 50—70° im Wasserbade digerirt wurde. Der Alkohol wurde dann abgezogen, der Rückstand nochmals mit 1 Vol. Alkohol und etwas Weinsäure digerirt, hierauf Alles filtrirt und gut mit Alkohol gewaschen, von welchem im Ganzen 147 L. gebraucht wurden. Die alkoholischen Lösungen wurden auf dem Wasserbade bei niedriger Temperatur verdunstet, und der Rückstand zur Entfernung des Fettes drei Mal mit Aether

extrahirt.[1]) Die rückständige wässrige Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, und 10 Mal hintereinander mit absolutem Alkohol ausgezogen, wozu ca. 20 L. gebraucht werden. Die alkoholischen Auszüge wurden nach Zusatz von etwas Weinsäure in einer Retorte auf dem Wasserbade im Kohlensäurestrom bis auf $^3/_4$ L. abdestillirt (wobei die flüchtigen Basen [B] in HCl aufgefangen wurden), der saure Rückstand [A] in einer Porzellanschale von Alkohol befreit und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen bedeutenden wässrigen, rothbraunen, stark sauren Rückstand von widerwärtigem Geruch, welcher auf Zusatz von Wasser ein Oel, vermuthlich zusammengesetzte Aether, abschied; die wässrige Lösung gab beim Verdampfen einen sauren Syrup, der erst mit Schwefelsäure versetzt mit Aether ausgeschüttelt wurde und dann nochmals, nach vorgängiger Uebersättigung mit Natriumbicarbonat. Diese letzte Aetherlösung hinterliess einen Rückstand, welcher mit Salzsäure neutralisirt durch Chlorgold, Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure, Mayer'sches Reagens, Palladiumchlorür, Pikrinsäure und Jodjodkalium gefällt wurde, nur schwach aber durch Tannin und gar nicht durch Platin- oder Quecksilberchlorid. Durch Kaliumpermanganat färbt er sich violett.

Der mit Aether erschöpfte wässrige Rückstand (A) wurde mit Natriumbicarbonat übersättigt und zehn Mal mit Aether ausgeschüttelt. Dieser Aether hinterliess beim Abdestilliren einen wässrigen alkalischen, rothbraunen, nicht allzu unangenehm riechenden Rückstand, welcher die gewöhnliche Alkaloïdreactionen gab. Ein Theil davon wurde mit Salzsäure neutralisirt und zu physiologischen Versuchen verwandt; der Rest wurde mit Schwefelsäure angesäuert, nochmals mit Aether ausgezogen, dann mit Natriumbicarbonat übersättigt und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Dieser Auszug hinterliess einen wässrigen, mit Oeltröpfchen gemengten, alkalisch reagirenden Rückstand.

Die Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Chlorgold einen sehr starken gelben Niederschlag, unter Reduction; ebenso mit Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid, Mayer'schem Reagens, Pikrinsäure, Phosphorwolframsäure, Marmé'schem Reagens, Jodjodkalium, Tannin, doppelt chromsaurem Kali, Palladiumchlorür und Quecksilberchlorid; ferner giebt sie einen Niederschlag von Berlinerblau mit einem Gemisch von Ferridcyankalium und Eisenchlorid. Durch Fröhde's Reagens

[1]) Diese Aetherextracte sind auch alkaloïdhaltig, da manche Alkaloïde und ihre Salze in Fetten löslich sind.

wird sie braun, durch eine saure Lösung von Kaliumpermanganat violett gefärbt. Zur Trockne verdampft und mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ behandelt giebt sie keine besondere Färbung.

Die flüchtigen Basen B erwiesen sich als Ammoniak und Trimethylamin; ihre Menge war sehr beträchtlich (ca. 44 Grm. NH_4Cl und ca. 4 Grm. Trimethylamingoldchlorid), während die der Ptomaïne zu gering war, als dass dieselben hätten näher untersucht und analysirt werden können, um so weniger, als sie zu physiologischen Versuchen dienen sollten.

III. Gefaultes Fibrin.

Um eine zur chemischen und physiologischen Untersuchung hinreichende Menge Ptomaïn zu erhalten, haben die Verfasser mehrere Hundert Kilogramme Fleisch, Fibrin, Blut, Hirn etc. faulen lassen; die Versuche beschränken sich zur Zeit auf die Ptomaïne des Fibrins, mit welchem, als der einfachsten der genannten Substanzen, die Verfasser begonnen haben. Ihre Erwartung, dass das Fibrin weniger zahlreiche Produkte liefern werde, hat sich erfüllt; sie haben aus demselben nur ein einziges, wohl charakterisirtes Ptomaïn erhalten.

Erste Reihe: Extraction unter Anwendung von Säuren.

140 Kilo gut gewaschenes, nur sehr wenig Blut enthaltendes Ochsenblutfibrin wurden in zwei Gefässen von glasirtem Thon (0,60 Met. × 0,40 Met.), welche auf Dreifüssen stehend mit je einer grossen Glocke von Zinkblech, (1 Met. × 0,75 Met.), die am oberen Ende einen Hahn zum Ablassen der Gase trug, bedeckt waren, während 5 Monaten (15. Mai — 15. Okt.) sich selbst überlassen. Der Rand der Glocken tauchte 15 Cm. tief in Wasser.

Nach der angegebenen Zeit war das Fibrin in eine dicke, dunkelrothe, homogene Flüssigkeit verwandelt, welche nur eine geringe Menge fester Theile suspendirt enthielt; Reaction stark sauer; Geruch anfangs sehr stark, jetzt viel weniger intensiv. Die Ptomaïne wurden daraus nach der Methode von Gautier und Etard[1]) gewonnen, zu welchem Zwecke die Masse mit Schwefelsäure angesäuert (130 CC. 10% auf 20 L.) auf dem Wasserbade bei ca. 60° eingedampft wurde. Bei stark vorgeschrittener Concentration roch die Masse stark nach Skatol; nachdem sie zu einem dicken Brei geworden, wurde sie mit Barytwasser bis zur deut-

[1]) Compt. rend. 94, 1600.

lich alkalischen Reaction versetzt (Geruch nach Ammoniak), nach 24 Stunden abfiltrirt, und Filtrat und Waschwässer, welche ganz klar und dunkelroth aussehen, lange Zeit mit Chloroform geschüttelt. Im Ganzen wurde 12 Mal mit Chloroform extrahirt (anfangs 1, dann $1^1/_2$—2 L. auf 6 L. Lösung); es mag gleich hier bemerkt werden, dass alle verschiedenen Chloroformlösungen ein und dasselbe Ptomaïn enthielten.

Erster Chloroformauszug. Die gelbe Chloroform-Lösung wurde zunächst abdestillirt, dann abgedampft; Ammoniak entweicht in ziemlicher Menge, und ein dunkelgoldgelber, öliger, nach Skatol und Pyridin oder Coniin riechender Rückstand bleibt. Derselbe wird mit conc. Weinsäure versetzt, wobei sich ein braunes Harz abscheidet, welches durch Ausschütteln mit Aether entfernt wird; die farblos gewordene Lösung wird mit 50 % Kalilauge im Ueberschuss versetzt, wobei sich braune Oeltröpfchen auf der Oberfläche abscheiden, die mit Aether aufgenommen werden, und beim Verdampfen desselben zurückbleiben. So wird ein braunes, schnell verharzendes, stark alkalisches Oel von schwachem pyridin- oder coniin-ähnlichem Geruch erhalten, welches in Wasser wenig löslich ist; ein Theil desselben dient zu physiologischen Versuchen, der andere, in Salzsäure gelöst und eingedampft, giebt einen Rückstand von folgenden Reactionen: mit

1) Goldchlorid: krystallinischer gelber Niederschlag, dann Reduction von metallischem Gold;
2) Platinchlorid: starker, fahlgelber, krystallinischer Niederschlag;
3) Mayer'sches Reagens: weisslicher Niederschlag;
4) Quecksilberchlorid: weisser Niederschlag;
5) Pikrinsäure: anfangs amorpher Niederschlag, der sich dann in blumenkohlähnliche Gebilde umwandelt;
6) Tannin: weisslicher Niederschlag;
7) Phosphormolybdänsäure: starker, gelber Niederschlag, in Ammoniak schwer und ohne blaue Färbung löslich, welche nur erscheint, wenn derselbe mehrere Stunden nach der Fällung gelöst wird;
8) Phosphorwolframsäure: weissgelber Niederschlag;
9) Dichromsaures Kali: gelber, kaum krystallinischer Niederschlag;
10) Jodjodkalium: Kermesfarbener Niederschlag;
11) Jodjodwasserstoff: ebenso;
12) Ferridcyankalium: bläulicher Niederschlag, der mit Eisenchlorid sofort Berlinerblau giebt.

Form und Farbe dieser Niederschläge wechseln oft etwas je nach Umständen und nach der Concentration; so giebt eine concentrirte Lösung mit $PtCl_4$ einen amorphen, eine verdünnte einen krystallinischen Niederschlag.

Das salzsaure Salz des Ptomaïns krystallisirt in farblosen, cholesterinähnlichen Platten, die etwas zerfliesslich sind. Das Platindoppelsalz ist ein leichter, fleischfarbener, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, nicht verharzend und unveränderlich bei 100°.

0,1776 Grm. desselben, mit $PbCrO_4$, CuO und Silberspiralen verbrannt, gaben 0,2170 Grm. CO_2 und 0,0734 Grm. H_2O.

0,1635 Grm. gaben 6 Ccm. N bei 12° und 735 Mm. Hg.

0,1432 Grm. gaben 0,0394 Grm. Pt, woraus das Chlor berechnet.

In nachstehender Tabelle ist diese Analyse (I) nebst denjenigen der aus den späteren Chloroformauszügen erhaltenen Platindoppelsalze mit den für die Formel:

$$(C_{10}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$$

berechneten zusammengestellt:

$(C_{10}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$ verlangt:		I.	III, IV.	VI.	VII.	VII.	IX.	X.	XI.
C	33,92 %	33,33	32,56	—	33,48	—	—	33,95	34,44
H	4,51 „	4,56	4,18	—	4,20	—	—	3,98	4,39
N	3,95 „	4,96	5,10	—	—	—	—	—	—
Pt	27,49 „	27,51	28,03	27,72	27,45	27,84	26,28	26,40	26,29
Cl	30,13 „	30,10	30,65	—	—	—	—	—	—
	100,00								

Diese Zahlen stimmen hinreichend unter sich und mit den berechneten überein, um zu beweisen, dass in allen successiven Chloroformauszügen ein und dasselbe Ptomaïn enthalten war, und dass demselben in der That die angegebene Formel zukommt; vorstehende Analysen sind übrigens die ersten, welche von einem Ptomaïn aus gefaultem Säugethiergewebe ausgeführt worden sind. Nencki[1]) hat eine Base von der Formel $C_8H_{11}N$ aus gefaultem Leim erhalten; Gautier und Etard[2]) fanden in gefaultem Fischfleisch zwei Basen: $C_9H_{13}N$ und $C_8H_{13}N$, welche die allgemeinen Eigenschaften der Ptomaïne zeigen. Basen von der Formel $C_{10}H_{15}N$, also Isomere des oben beschriebenen Ptomaïns, sind bereits mehrere bekannt, z. B. Diäthylanilin, Cymidin, Cumylamin, Coridin, Camphimid etc. Die Verfasser bemerken übrigens ausdrücklich, dass sie die Zusammensetzung ihres Ptomaïns noch nicht für endgültig festgestellt ansehen, und dass sie auf diesen Gegenstand zurückkommen werden.

---

[1]) Ueber die Zersetzung der Gelatine und des Eiweisses bei der Fäulniss mit Pankreas. Bern 1876.

[2]) Compt. rend. **94**, 1601; Bull. soc. chim. **37**, 385.

IV. Physiologische Wirkung des Aetherextractes aus gefaultem Menschenhirn und des Ptomaïns aus Fibrin.

Die Wirkung des Aetherextractes aus gefaulter menschlicher Hirnmasse ähnelt derjenigen des Curare, doch ist sie viel weniger stark, und geht auch, selbst wenn sie sehr stark ist, viel schneller vorüber. Die Schläge eines Froschherzens werden verlangsamt, aber verstärkt; Nerven und Muskeln verlieren ihre Erregbarkeit, und das Thier befindet sich in einem Zustande völliger Muskelerschlaffung, ganz wie nach Curarevergiftung, doch ist die Pupille erweitert.

Auch das Ptomaïn der chloroformigen Auszüge von gefaultem Fibrin zeigt ganz ähnliche Wirkungen, welche immer dieselben waren, gleichgültig, aus welchem der auf einander folgenden Auszüge dasselbe abgeschieden war. Untersucht wurden in dieser Hinsicht sowohl die freie Base, als auch deren Verbindung mit Salzsäure; der Effect war immer der nämliche, nur dass das Salz viel schneller wirkte. Ein Frosch (R. esculenta) von 10,5 Grm. erhielt 0,012 Grm. freies Ptomaïn unter die Rückenhaut gespritzt; nach einer Stunde waren die Pupillen erweitert, die Augen weniger hervorspringend, die Bewegungen verlangsamt, die Nasenlöcher unbeweglich; nach weiteren vier Stunden vollständige Erschlaffung der Muskeln, das Thier lässt sich auf den Rücken legen, mechanische Reize veranlassen nur schwache Reflexbewegungen, welche nach abermals zwei Stunden völlig verschwunden sind. Bemerkenswerth ist der angenehme Geruch nach Orangenblüthen, welchen mit Ptomaïn vergiftete Frösche aushauchen. Ein Distelfink von 18 Grm., welcher ebenfalls 0,012 Grm. Ptomaïn subcutan erhalten hatte, erbrach nach 5 Min. mehrere Male, zeigte sich matt und weniger empfindlich, auch weniger beweglich, erholte sich aber nach zwei Stunden fast vollständig; eine weisse Ratte von 76 Grm. zeigte dagegen nach einer Dosis von 0,02 Grm. Ptomaïn gar keine bemerkenswerthen Symptome. Viel energischer wirkte das salzsaure Ptomaïn; ein Distelfink von 14 Grm., welcher 0,0558 Grm. des Salzes subcutan erhalten, lässt schon nach 2 Min. die Wirkung des Giftes erkennen, und verendet nach einer Stunde unter Krämpfen. Ein junger lebhafter Hund von 1930 Grm. zeigt dagegen nach Injection von 0,09 Grm. salzsaurem Ptomaïn gar keine bemerkenswerthe Erscheinungen. Das Resultat ist demnach in allen Fällen dasselbe: das Ptomaïn wirkt ganz ähnlich wie Curare, indem es die Erregbarkeit der Nerven und Muskeln herabsetzt, aber seine Wirkung ist viel schwächer, da es noch in Dosen vertragen wird, welche viel grösser sind, als die letale Dosis von Curare, Coniin, Nicotin etc. (Fortsetzung folgt.)

Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

So lange man nur die Kobaltbasen kannte, war es nicht sehr wahrscheinlich, dass sich Verbindungen desselben Typus bei den Platinmetallen wiederfinden würden, denn nur in ganz einzelnen Punkten finden wir Analogien zwischen Kobaltidsalzen und Verbindungen der Platinmetalle (salpetrigs. Kobaltoxydkali und die entsprechenden Salze von Iridium, Rhodium, Ruthenium; Kobaltidcyankalium und die entsprechenden Verbindungen von Iridium und Rhodium). Allerdings kannte man besonders eine Rhodiumbase, deren Chlorid dem Chloropurpureokobaltchlorid analog zusammengesetzt war, aber das Verhalten dieser Verbindung, wie es vorzüglich von Claus[1]) studirt worden ist, schien eben nicht einer Analogie mit dem genannten Kobaltsalz günstig zu sein. Nachdem sich aber gezeigt hatte, dass das Chrom Verbindungen bildet, welche bis auf die geringfügigsten Details den Kobaltbasen analog sind, schien es mir sehr wünschenswerth, das Studium jener Rhodiumbasen wieder aufzunehmen; denn zwischen Chrom und Rhodium finden wir Analogien, und zwar höchst auffällige, in Menge. So kennt man von Rhodium nur ein salzbildendes Oxyd, und dasselbe hat die Zusammensetzung Rh_2O_3 (man weiss, wie lange es dauerte, bevor die Chromoxydulverbindungen entdeckt wurden); das entsprechende Oxydhydrat löst sich in Kali und scheidet sich beim Kochen der Lösung wieder ab; Rhodium bildet ein in Wasser sehr leicht lösliches Chlorid, Rh_2Cl_6, und ein isomeres, in Wasser und Säuren ganz unlösliches; ferner treten die Rhodiumsalze in zwei Modificationen auf, als gelbe und rothe, welche vielfach an die violetten und grünen Chromoxydsalze erinnern. In Anbetracht dieser und

[1]) Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854, S. 85.

mehrerer Analogien schien es mir sehr wahrscheinlich, dass auch die Ammoniakbasen des Rhodiums denen des Chroms entsprechen würden. In diesem Falle würde ein Uebergang geschaffen werden zwischen den hexavalenten Kobalt- und Chrombasen einerseits und den so lange Zeit und so vielfach untersuchten Platinbasen andererseits. Ausserdem war es wahrscheinlich, dass das Verhalten der Rhodiumbasen die Theorie der Kobalt- und Chrombasen von neuen Seiten beleuchten würden, indem sie sich voraussichtlich viel beständiger gegen Reagentien zeigen würden.

Die erste Aufgabe musste ein eingehenderes Studium des einzigen bisher bekannten Rhodiumchloridammoniaks sein. Diese Verbindung ist zuerst (i. J. 1813) von Vauquelin[1]), später von Berzelius[2]) beobachtet worden. Beide fassten sie als ein basisches Ammoniumrhodiumchlorid auf. Nach der Entdeckung der Platinbasen nahm Berzelius[3]) jedoch sogleich als wahrscheinlich an, dass sie ein Rhodiumchlorid-Ammoniak darstellte, eine Auffassung, welche bestätigt wurde, als Claus[4]) sie analysirte und, wie er meinte, die entsprechende Base und mehrere Salze derselben darstellte. Ich werde unten zeigen, dass diese Base und diese Salze nicht dem erwähnten Chlorid entsprechen, sondern sich aus anderen Rhodiumbasen ableiten, wogegen jenes Chlorid die auffallendsten Analogien mit Chloropurpureokobaltchlorid und dem entsprechenden Chromsalz zeigt, daher es mit Recht Chloropurpureorhodiumchlorid genannt werden muss.

I. Ueber die Chloropurpureorhodiumsalze.

Chloropurpureorhodiumchlorid,

$$Cl_2 . [Rh_2, 10\,NH_3] . Cl_4 .$$

Nach Untersuchung mehrerer im Handel vorkommenden Rohmaterialien bin ich bei dem an Rhodium reichsten

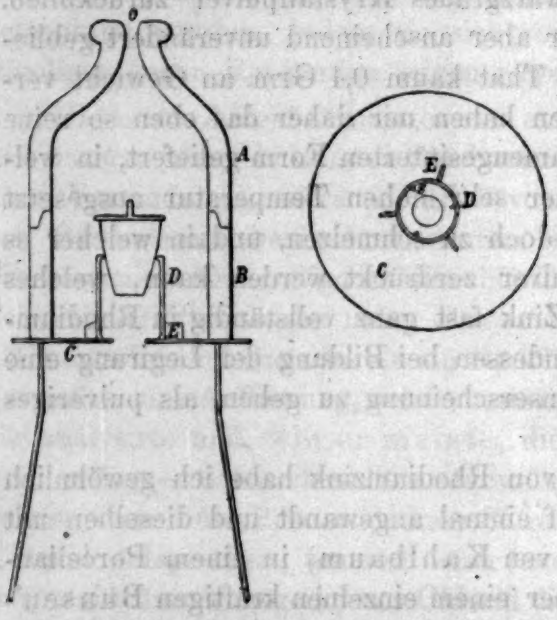
[1]) Ann. de Chim. 88, 193.
[2]) K. Vet. Akad. Handlingar 1828, S. 41.
[3]) Lehrbuch, 5. Aufl., 3, 956, 1845.
[4]) Beitr. S. 87.

stehen geblieben, nämlich „pure melted rhodium“ von Johnson, Matthey u. Co. London. In dieser Gestalt wird das Metall indessen fast gar nicht durch schmelzendes Zink angegriffen. Selbst als ein Stück von 3—4 Grm. mit etwa 20 Grm. Zink bei einer Temperatur, wo das Zink lebhaft kochte, einige Zeit erhitzt wurde, hatte sich allerdings ein wenig Rhodiumzink gebildet, das beim Auflösen des Zinks in Salzsäure als schwarzgraues Krystallpulver zurückblieb, das Rhodiumstück war aber anscheinend unverändert geblieben und hatte in der That kaum 0,1 Grm. an Gewicht verloren. Die Fabrikanten haben mir daher das eben so reine Metall in einer zusammengesinterten Form geliefert, in welcher es allerdings einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt war („fused“), ohne jedoch zu schmelzen, und in welcher es leicht zu grobem Pulver zerdrückt werden kann, welches beim Schmelzen mit Zink fast ganz vollständig in Rhodiumzink übergeht, ohne indessen bei Bildung der Legirung eine so heftige Deflagrationserscheinung zu geben, als pulveriges Rhodium.

Zur Darstellung von Rhodiumzink habe ich gewöhnlich 10 Grm. Rhodium auf einmal angewandt und dieselben mit 50 Grm. Zink (Zink I von Kahlbaum) in einem Porcellantiegel von Bayeux über einem einzelnen kräftigen Bunsen'schen Brenner geschmolzen. Zweckmässig wird hierzu ein kleiner Ofen[1]) verwendet (s. Figur auf folg. S.), dessen aus zwei Stücken *A* und *B* sich zusammensetzende Wölbung von Terracotta auf die eiserne, im Mittel durchlöcherte Platte *C* ruht. Der Tiegel wird von dem oben und unten mit drei hervorstehenden Spitzen *s* versehenen Terracottacylinder *D* getragen, dessen Lage durch die drei in *C* festgenieteten, senkrecht stehenden Eisenbleche *E* bestimmt wird. Wenn das Zink geschmolzen, wird Salmiak darauf gestreut, und wenn das Metall unter der gebildeten Chlorzinkschicht blank fliesst, wird das gröbliche Rhodiumpulver auf einmal eingeschüttet, einmal mit einem eisernen Stabe umgerührt, der Deckel aufgelegt, die

[1]) Von H. Struer, Kopenhagen, construirt und von ihm zu beziehen (die Figur auf folg. Seite ist in $^1/_7$ der natürlichen Grösse ausgeführt).

obere Hälfte der Ofenwölbung aufgesetzt, und jetzt der Tiegel etwa zwei Stunden erhitzt. Nach langsamem Erkalten (ein Tiegeldeckel wird bei *o* aufgelegt) löst sich der Zinkregulus sehr leicht vom Tiegel ab, und beim Behandeln mit roher Salzsäure wird unter stürmischer Wasserstoffentwickelung alles freie Zink des Regulus aufgelöst, während das Rhodiumzink als matt schwarzgraues Pulver zurückbleibt, welches sich unter dem Mikroskop als aus Aggregaten von schwarzen Krystallnadeln bestehend zeigt. Das Rhodiumzink setzt sich sehr leicht zu Boden, wird durch Decantiren gewaschen und dann in conc. Salpetersalzsäure gelöst. Letztere wirkt schon in der Kälte heftig auf die Legirung ein, und es ist zweckmässig, das Gemisch einige Zeit in der Kälte stehen zu lassen; denn erwärmt man sogleich, so ist die Einwirkung sehr stürmisch.[1]) Jedenfalls ist ein sehr geräumiges Gefäss anzuwenden. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört, wird das Ganze in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der dunkelrothbraune amorphe Rückstand löst sich sehr leicht in Wasser bis auf einen geringen, nach Waschen mit verdünnter Salzsäure und Glühen an der Luft, dann in Wasserstoff und schliesslich in Kohlen-



[1]) Bei schwachem Erwärmen der trocknen Legirung explodirt sie ohne Entwicklung von Gasen, was Bunsen (Ann. Chem. Pharm. **146**, 277) und später Debray (Compt. rend. **90**, 1195) beobachteten, was aber schon von Collet-Descotils (Mém. de la soc. d'Arcueil **1**, 370), allerdings bei einer Legirung von Rohplatin und Zink, bemerkt wurde, und wird dabei in Königswasser unlöslich.

säure[1]) durchschnittlich 0,3—0,4 Grm. betragenden Rest (I) (über dessen weitere Behandlung siehe unten S. 439). Zu der nur in ganz dünner Schicht durchsichtigen, etwa 100 Ccm. betragenden Lösung von Rhodiumchlorid und Chlorzink werden etwa 50 Ccm. gesättigter Salmiaklösung gefügt, welche etwas schwarzen Iridiumsalmiak abscheidet. Derselbe wird abfiltrirt und mit verdünnter Salmiaklösung (1 Vol. gesättigter Lösung + 2 Vol. Wasser) gewaschen. Das metallische Iridium, welches so aus 10 Grm. Handelsrhodium gewonnen wird, betrug in mehreren Versuchen 0,4 bis 0,5 Grm.

Das Filtrat vom Iridiumsalmiak wird jetzt reichlich mit Ammoniak versetzt, welches einen röthlichgelben Niederschlag (wahrscheinlich von Rhodiumzinkoxydhydrat) erzeugt, der beim Stehen unter der Flüssigkeit und noch schneller beim Erwärmen gelb wird (Rhodiumoxydhydrat). Beim Eindampfen löst sich der Niederschlag allmählich, und gleichzeitig scheidet sich Chloropurpureorhodiumchlorid in reichlicher Menge ab als gelbe Krystalle. Das Ganze wird auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne verdampft. Dann werden etwa 200 Ccm. halbverdünnter Salzsäure zugesetzt, und das Gemisch etwa eine Stunde in einem Wasserbade erhitzt. Hierbei löst sich nur verhältnissmässig sehr wenig Chloropurpureochlorid, wohl aber verschiedene Verunreinigungen, welche die obenstehende Flüssigkeit braungelb färben.[2]) Letztere wird noch heiss von dem schweren gelben Salz abgegossen, dasselbe auf das Filter mit halbverdünnter Salzsäure gebracht und damit gewaschen, bis die

[1]) Die Wasserbildung, welche in Wasserstoff erhitztes Rhodium in Berührung mit Luft verursacht, beobachtete schon Berzelius (K. Vet. Akad. Handlingar 1828, 29—30). Wilm (Ber. Berl, chem. Ges. 1881, S. 632) fand den Grund dazu in der starken Absorptionsfähigkeit gegen Wasserstoff, welche Rhodium schon bei gewöhnlicher Temperatur zeigt. Wegen dieser Wasserbildung habe ich wie Wilm (a. a. O. S. 631) immer und besonders bei den Analysen nach der Reduction den Wasserstoff durch Kohlensäure verdrängt und dann das Metall in Kohlensäure erkalten lassen.

[2]) Dieselbe scheidet beim Erkalten ein hell braungelbes Salz ab, das zugleich mit der Flüssigkeit aufgearbeitet wird [S. 438 (1)].

Waschflüssigkeit nicht mehr gelb, sondern farblos durchfliesst. Das Salz ist jetzt noch nicht rein, sondern mit einem braunen Körper gemischt. Daher wird es einmal mit kaltem Wasser gewaschen, um den grössten Theil der Salzsäure zu entfernen, und dann auf dem Filter in siedendem Wasser gelöst. Die Lösung wird in einem grossen Ueberschuss von kalter drittelverdünnter Salzsäure (2 Vol. conc. Säure + 1 Vol. Wasser) einfiltrirt, wo sich das Salz sofort wieder vollständig und fast chemisch rein als schön hellstrohgelbes Krystallpulver abscheidet, während eine amorphe braune Verunreinigung (II) auf dem Filter zurückbleibt und eine andere in der Salzsäure mit gelber Farbe gelöst bleibt. Das Salz wird zuerst mit halbverdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und zuerst an der Luft, dann bei 100° getrocknet. In mehreren Versuchen habe ich so aus 10 Grm. des genannten Handelsrhodium 19,6 bis 20,8 Grm. Chloropurpureochlorid erhalten, welches 35,10 bis 35,15 Proc. Metall enthielt (Rechn. 34,97)[1]), und welches für die meisten Verwendungen hinlänglich rein ist. Es soll im Folgenden „gereinigtes Chlorochlorid" genannt werden.

Aber aus den verschiedenen Lösungen und Rückständen lässt sich noch eine ansehnliche Menge Chlorochlorid gewinnen.

1. Die braungelbe Mutterlauge (S. 437) wird zugleich mit den gelben Waschflüssigkeiten, zuletzt auf dem Wasserbade, zur Trockne gebracht, wo ein röthlichgelber Rückstand bleibt, der hauptsächlich Salmiak und Chlorzink, aber zugleich Rhodium in erheblicher Menge enthält. Er wird mit verdünntem Ammoniak ausgekocht, wodurch eine braungelbe Lösung und ein rothbrauner Rückstand (III) von ähnlichem Aussehen wie (II) erhalten werden. Die ammoniakalische Lösung setzt beim Eindampfen eine ganz ansehnliche Menge Chlorochlorid ab, welches abfiltrirt, ein Mal mit kaltem Wasser gewaschen, dann in siedendem Wasser gelöst wird, indem die Lösung in drittelverdünnte Salzsäure einfiltrirt wird. Hier-

[1]) Aus Gründen, die später auseinandergesetzt werden sollen, setze ich Rh = 103 (O = 16).

bei scheidet sich das Chlorochlorid aus und wird wie oben behandelt, während gewöhnlich etwas Zinkoxydhydrat auf dem Filter zurückbleibt. Das so erhaltene Chlorochlorid betrug in mehreren Versuchen 4,0 bis 5,2 Grm. für je 10 Grm. ursprünglich angewandtes Rhodium.

2. Die ammoniakalische Mutterlauge von dem unter 1. gewonnenen Chlorochlorid ist noch braungelb. Beim Zusatz von Salzsäure (Waschflüssigkeit von 1.) und Einlegen von Zink scheiden sich sehr bald schwarze Platinmetalle ab, welche, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, zusammen mit den Rückständen (II) und (III) geglüht werden. Der Glührückstand wird mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht, welche Blei (vom Zink herrührend) auszieht, dann wieder, zuletzt in Wasserstoff, geglüht. Dieser Rest, aus sehr unreinem Rhodium bestehend, hat bei verschiedenen Versuchen 0,6 bis 0,8 Grm. für je 10 Grm. ursprüngliches Rhodium betragen. Er wird zugleich mit (I) (S. 437) mit 10 Grm. Zink, wie S. 436, geschmolzen. Dem Zinkregulus wird mit Salzsäure das freie Zink entzogen, und das ungelöst bleibende, ganz wie gewöhnlich aussehende Rhodiumzink in Salpetersalzsäure gelöst, wobei nur ein ganz unerheblicher Rückstand bleibt. Die Lösung zur Trockne gebracht, und der Rückstand in 20 Ccm. Wasser gelöst und mit 10 Ccm. gesättigter Salmiaklösung versetzt, scheidet selbst nach ein- bis zweistündigem Stehen, keine wahrnehmbare Menge Iridiumsalmiak ab. Zur Lösung wird jetzt Ammoniak gesetzt, wodurch sich nach $^1/_2$stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade der grössere Theil löst unter Abscheidung eines braunen voluminösen Niederschlags. Derselbe wird, während die Flüssigkeit noch stark ammoniakalisch ist (sie enthält das Rhodium als Roseochlorid; vergl. S. 454), abfiltrirt.[1]) Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingedampft, wo sich Chloropurpureochlorid abscheidet, das ganz wie oben (S. 437) mit Salzsäure erhitzt wird u. s. w. Hier wurden in verschiedenen Versuchen 1,0 bis 1,5 Grm. Chlorochlorid erhalten ganz von derselben

[1]) Er löst sich in Salzsäure mit olivenbrauner Farbe und enthält Eisenoxydhydrat, daneben aber auch Platinmetall.

Beschaffenheit wie die Hauptportion (es enthielt 35,05 Proc. Metall).[1])

Im Durchschnitt von mehreren Versuchen habe ich aus 10 Grm. Rhodium von Johnson, Matthey u. Co. erhalten:

26 Grm. Chloropurpureochlorid	= 90,9	Proc. Rhodium.
Iridiumsalmiak	= 4,5	„ Iridium.
Unreinigkeiten, Sp. v. Rhodium, Verlust	4,6	„
	100,0	

Das so gewonnene Chlorochlorid ist noch nicht ganz rein. Man krystallisirt es daher aus heissem verdünntem Ammoniak um. Gewöhnlich genügt es, das Salz in verdünntem Ammoniak zu lösen und auf dem Wasserbade zur Trockne zu verdampfen. Werden nun die Krystalle oder der Abdampfrückstand in siedendem Wasser gelöst und die Lösung in drittelverdünnte Salzsäure einfiltrirt, so scheidet sich das Salz in reinem Zustande ab als ein ganz hell schwefelgelblich weisses Krystallpulver, welches gar keinen Stich in's Bräunliche oder Chamois, sondern eher einen äusserst schwachen in's Grünliche zeigt. Es ist nun so rein, dass, wenn es aus heissem (schwach salzsauren) Wasser umkrystallisirt und die Mutterlauge beim Erhitzen mit Salzsäure gefällt wird, die Krystalle und der Niederschlag genau denselben Rhodiumgehalt zeigen.

Auch aus sehr unreinem Rhodium lässt sich auf obige Weise reines Rhodiumchloridammoniak gewinnen. Von der Bearbeitung verschiedener Proben sehr schlechten Handelsrhodiums hatten sich einige Rückstände angesammelt, die neben Rhodium erhebliche Mengen Iridium, Platin, Palladium, geringe Mengen Ruthenium und wahrscheinlich auch Osmium enthielten. Nach Reduction in Wasserstoff, Schmelzen mit Zink und Behandeln nach S. 436—438 (die Aufarbeitung von Mutterlaugen und Rückständen auf Rhodiumsalz lohnte sich gar nicht) habe ich aus 5 Grm. der Rückstände

[1]) Die braungelben Mutterlaugen enthalten noch durch Zink abscheidbare Platinmetalle, darunter noch Rhodium, letzteres jedoch in so geringer Menge, dass sich die Aufarbeitung erst nach Sammeln einer grösseren Menge solcher Rückstände lohnt.

4,5 Grm. Chloropurpureorhodiumchlorid erhalten, das nach seinem ganzen Aussehen und Verhalten rein war, und welches 35,15 Proc. Rhodium enthielt, somit ganz dem gereinigten Chlorochlorid entsprach.

Die schönsten Krystalle werden aus schwach salzsaurer oder aus ammoniakalischer Lösung erhalten. Aus reinem Wasser sind sie gewöhnlich etwas matt, nicht gut ausgebildet und vielfach verwachsen. Ueber die Krystallform verdanke ich meinem Freunde, Dr. H. Topsöe, folgende Mittheilung:

„Rhombisch. $a:b:c = 0{,}9895:1:1{,}5522$.
Beobachtete Formen: (101).(011).

Das Salz krystallisirt in kleinen, gelblichen, diamantglänzenden Combinationen von den zwei im Gleichgewicht ausgebildeten Domen. Die Flächen sind gewöhnlich krumm und uneben, selbst bei den kleinsten messbaren Krystallen. Die Messungen schwanken daher etwas, jedoch nicht so stark wie beim entsprechenden Kobaltsalze (s. unten). Die Krystalle haben einen octaëdrischen Habitus, und die Winkelverhältnisse sind denjenigen eines tetragonalen Octaëders sehr ähnlich.

	Anzahl der gemessenen Kanten.	Krystalle.	Mittel.	Berechnung.
* $011:0\bar{1}1$	5	5	114° 25′	—
$011:01\bar{1}$	4	3	65° 39′	65° 35′
* $101:\bar{1}01$	5	5	114° 58′	—
$101:10\bar{1}$	6	5	64° 59,5′	65° 2′
$011:101$	17	5	73° 1,5′	73° 4,5′
$011:10\bar{1}$	18	5	106° 54′	106° 55,5′

Die Krystalle sind parallel den Flächen eines der Domen ausgezeichnet spaltbar.

Keferstein[1]) hat früher das Salz gemessen, aber eine weit grössere Differenz gefunden, nämlich

$011:0\bar{1}1 = 115° 9′$. $101:\bar{1}01 = 118° 30′$.

Das Salz ist vollständig isomorph mit dem

Chloropurpureokobaltchlorid.[2])

Rhombisch. $a:b:c = 0{,}9825:1:1{,}5347$.
Beobachtete Formen: (101).(011).

Das Salz krystallisirt in kleinen, durchsichtigen, carmoisinrothen octaëdrischen Combinationen von den zwei im Gleichgewicht ausgebil-

[1]) Pogg. Ann. 99, 275.

[2]) Und sichtlich auch isomorph mit dem Chloropurpureochromchlorid. Das letztere war es wegen Kleinheit der Krystalle nicht möglich zu messen.

deten Domen. Die Flächen sind diamantglänzend, aber in der Regel krumm und uneben, so dass die Winkelwerthe der gleichnamigen Kanten selbst an einem und demselben Krystall ziemlich stark schwanken.

Die Winkelwerthe nähern sich sehr den Verhältnissen eines tetragonalen Octaëders, und das Salz ist auch früher von Dana[1]) als tetragonal angenommen; den rhombischen Charakter glaube ich jedoch durch Messungen an mehreren Krystallen unzweideutig festgestellt zu haben.

	Anzahl der gemessenen Kanten.	Krystalle.	Mittel.	Berechnet.
* 011 : 0$\bar{1}$1	6	5	113° 47′	113° 49,5′
* 011 : 01$\bar{1}$	5	3	66° 8′	66° 10,5′
* 101 : $\bar{1}$01	5	5	114° 48′	114° 45′
* 101 : 10$\bar{1}$	4	4	65° 18,5′	65° 15′
011 : 101	14	5	72° 53′	72° 53′
011 : 10$\bar{1}$	17	5	107° 21′	107° 7′

Die Krystalle haben eine ausgezeichnete Spaltungsrichtung parallel den Flächen des einen Domas: wegen der Kleinheit der Krystalle war es jedoch unmöglich, zu entscheiden welches."

Das Chloropurpureorhodiumchlorid zeigte bei 18,4° 2,072, in einem anderen Versuche bei 18° 2,079 spec. Gew. (das des Wassers bei 4° = 1). Bei 18° hat es somit das Molecularvol. = 283,8, während die entsprechenden Kobalt- und Chromsalze ein Molecularvolum von resp. 277,7 und 289,2 zeigen. Von Wasser von 14° bedarf es 179 Thle. zur Lösung, von heissem weit weniger. Auch die constante Löslichkeit liefert einen Beweis für die Reinheit des Salzes. Eine grössere Menge des nach S. 440 gereinigten Salzes wurde auf einem Filter mit heissem Wasser behandelt. Es wurden vier Filtrate gesammelt, welche bei 24stündigem Stehen sämmtlich reichlich Krystalle abgeschieden hatten und sämmtlich eine Temperatur von 13,8° bis 13,9° zeigten.

53,651 Grm. des ersten Filtrats enthielten 0,2994 Grm. Salz, d. h. 1 Thl. Salz : 178,4 Thln. Wasser.

54,312 Grm. des zweiten Filtrats enthielten 0,2987 Grm. Salz, d. h. 1 Thl. Salz : 181,1 Thln. Wasser.

47,720 Grm. des dritten Filtrats enthielten 0,2656 Grm. Salz, d. h. 1 Thl. Salz : 179,9 Thln. Wasser.

57,872 Grm. des vierten Filtrats enthielten 0,3241 Grm. Salz, d. h. 1 Thl. Salz : 177,6 Thln. Wasser.

Im Mittel: 179,25 Thle. Wasser.

---

[1]) Silliman's Amer. Journ. of Sciences and Arts [2] 23, 261.

Wäre das Salz nicht homogen gewesen, so müsste das erste Filtrat die am leichtesten, das letzte die am schwersten löslichen Bestandtheile enthalten haben. So etwas zeigte sich aber gar nicht. Die Abweichungen von der Mittelzahl betragen höchstens 1 Proc. und gründen sich offenbar auf Beobachtungsfehler. In Weingeist ist das Salz unlöslich, in kalter halbverdünnter Salzsäure ebenfalls, in heisser löst es sich wenig und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig ab.

Das Salz ist in der Hitze sehr beständig. Das krystallisirte kann tagelang auf 100° erhitzt werden ohne Gewichtsverlust, das gefällte verliert dabei nur Spuren hygroskopischen Wassers. Ja selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 190° erleidet es keine merkbare Veränderung; erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° fängt es an ein wenig dunkler zu werden, verliert aber auch so in zwei Stunden nur etwa 0,3 Proc. an Gewicht. Beim Erhitzen über der Lampe decrepitirt das krystallisirte Salz gewaltsam, das gefällte dagegen nicht. Beim Einwickeln des krystallisirten, gewogenen Salzes in Filtrirpapier kann jedoch aller Verlust vermieden werden.

Beim Glühen in trocknem Chlor wird das Salz zu Rhodiumchlorid, Rh_2Cl_6.

0,3128 Grm. wogen nach Erhitzen über einem Bunsen'schen Brenner in einer Glasröhre, wodurch ein trockner Chlorstrom geleitet wurde, 0,1981 Grm., waren aber dann deutlich genug nicht homogen, indem sie braun und nur auf den am stärksten erhitzten Stellen roth erschienen. Die Röhre wurde dann mit einem Platindraht umwickelt, in eine Verbrennungsröhre geschoben und letztere in Glaser's Ofen zu voller Rothgluth erhitzt, indem ein reiner und trockner Chlorstrom hindurchstrich, und das Chlor nach dem Erkalten durch trockne Kohlensäure verdrängt wurde. Die Substanz war nun gleichförmig bräunlichroth und wog 0,2209 Grm. = 70,62 Proc. (Rechn. 71,1). Hieraus geht hervor, dass Rhodiumchlorid bei Glühhitze nicht merkbar flüchtig ist.

Beim Glühen im trocknen Chlorwasserstoff hinterlässt das Salz metallisches Rhodium.

0,3895 Grm. gaben, indem der Versuch wesentlich wie der vorige geleitet wurde, 0,1367 Grm. Rhodium, welche, in Wasserstoff geglüht und in Kohlensäure erkaltet, nichts an Gewicht verloren, d. h. 35,09 Proc. (Rechn. 34,97).

Beim Glühen in trockner Kohlensäure, welche in der Verbrennungsröhre selbst aus Magnesit entwickelt wurde, zersetzt sich die Verbindung folgendermaassen:

$$Cl_2 . [Rh_2, 10NH_3] Cl_4 = 2Rh + 6NH_4Cl + 2NH_3 + 2N,$$

aber, wahrscheinlich besonders durch die Gegenwart des Rhodiums, zersetzt sich ein Theil des Ammoniaks gleichzeitig in Stickstoff und Wasserstoff.

0,6777 Grm. lieferten 53 Ccm. Gas, feucht gemessen bei 752,8 Mm. und 18,5°; es zeigte sich aber bei eudiometrischer Analyse, dass 32,7 Volumproc. des entwickelten Gases aus Wasserstoff bestanden. Da letzterer nur von der Zersetzung des Ammoniaks herrühren kann, müssen im Ganzen $(1 + {}^1/_3)$ 32,7 Volumproc. von der entwickelten Gasmenge abgezogen werden, um den Stickstoff zu erhalten, der sich als solcher gebildet hat. Hieraus ergeben sich 5,02 Proc. (Rechn. für 2N = 4,75 Proc.).

Beim schwachen Glühen in trocknem Wasserstoff zersetzt sich das Salz nach der Gleichung:

$$Cl_2 . [Rh_2, 10NH_3] Cl_4 + 6H = 2Rh + 6NH_4Cl + 4NH_3.$$

0,4026 Grm. wurden bei möglichst schwacher Hitze durch reinen und trocknen Wasserstoff reducirt und das entwickelte Ammoniak auf zweckmässige Weise im Wasser aufgenommen. Das vorgelegte Wasser verbrauchte zur Neutralisation 2,70 Ccm. normaler Schwefelsäure und enthielt 0,0459 Grm. oder 11,4 Proc. Ammoniak (Rechn. 11,54). Das rückständige Rhodium, in Kohlensäure erkaltet, wog 0,1408 Grm. = 34,97 Proc. (Rechn. 34,97 Proc.).

Dies stimmt vollständig mit den Beobachtungen von Claus.[1]) Dagegen heisst es bei Wilm[2]): „Beim Glühen in Wasserstoff bilden sich als einzige Produkte Salmiak, Stickstoff und Metall; das während der Analyse vorgelegte Wasser in dem Kolben reagirte nach Beendigung völlig neutral.“ Dies ist selbstverständlich unmöglich bei der Zusammensetzung des Salzes. Allerdings zersetzt sich aber bei stärkerer Hitze, wahrscheinlich besonders durch die Gegenwart von Rhodium, das Ammoniak theilweise in Stick- und Wasserstoff. So gaben:

0,3890 Grm., stärker in Wasserstoff erhitzt, jedoch nur über einem nicht voll brennenden Bunsen'schen Brenner, blos so viel Ammoniak,

[1]) Beitr. S. 86.

[2]) Zur Chemie der Platinmetalle, St. Petersburg 1882, S. 72.

als 2,30 Ccm. normaler Schwefelsäure entsprachen, d. h. 0,0391 Grm. oder 10,05 Proc.

0,5007 Grm. wurden in einer ausgezogenen Verbrennungsröhre in Glaser's Ofen schwach im Wasserstoffstrome erhitzt, das Ammoniak in Salzsäure aufgefangen, der Salmiak aus der Röhre ausgewaschen und die gesammte Flüssigkeit bis zu neutraler Reaction eingedampft. Der rückständige Salmiak verbrauchte 78,2 Ccm. $^1/_{10}$ normaler Silberlösung, d. h. enthielt 26,55 Proc. NH_3 (Rechn. für $10\,NH_3$ = 28,86 Proc.). Hier ist somit $^1/_5$ des als solches entwickelten Ammoniaks gespaltet worden. Noch wurden 0,1751 Grm. = 34,97 Proc. Rhodium erhalten.

Durch Reductionsmittel wird das Salz leicht zersetzt. Schon beim Kochen mit Zink und Wasser tritt allerdings langsam Zersetzung ein, auf Zusatz von Säure dagegen sehr schnell unter heftiger Wasserstoffentwicklung und Abscheidung von schwarzem Rhodium, häufig als Spiegel auf der Gefässwand. Wird das Salz mit conc. Natron und Zink erhitzt, so zersetzt es sich vollständig: alles Rhodium scheidet sich als solches ab, alles Chlor bleibt in der Flüssigkeit als Chlornatrium, und aller Stickstoff entwickelt sich als Ammoniak. Wird dieses z. B. in Salzsäure aufgefangen, so lässt sich der Ammoniakgehalt des Salzes leicht und sicher bestimmen.

0,3950 Grm. Salz lieferten so eine Salmiakmenge, die 66,3 Ccm. $^1/_{10}$ normaler Silbersalpeterlösung verbrauchte, sie enthielten also 28,58 Proc. NH_3.

0,4143 Grm. verbrauchten auf dieselbe Weise 70,4 Ccm., enthielten 28,89 Proc. NH_3 (Rechn. = 28,86 Proc.).

Auch Natriumamalgam zersetzt das Salz sofort unter gewaltsamer Wasserstoffentwicklung und Abscheidung von Rhodium. Die Flüssigkeit riecht sogleich nach Ammoniak.

Dagegen ist das Salz gegen saure Oxydationsmittel ungemein beständig. Nicht nur lässt es sich unverändert mit gesättigtem Chlor- oder Bromwasser kochen, bis alles Chlor oder Brom verdunstet ist, sondern ich habe 1 bis 2 Grm. des Salzes mit 100 Ccm. concentrirtem Königswasser auf dem Wasserbade erhitzt, bis aller Geruch von Stickstoffoxychloriden verschwunden, und aus der Flüssigkeit möglich noch vorhandene Spuren von Salpetersäure beim Erhitzen mit Salzsäure entfernt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit war dieselbe fast völlig farblos, und das nach Verdünnen mit etwas

Wasser abfiltrirte Salz wog bis auf 1—2 Mgrm. genau dasselbe wie früher. Etwa 3 Grm. Salz, mit halbverdünnter Salzsäure erwärmt und allmählich mit gehöriger Vorsicht, um Verluste zu vermeiden, mit 8 Grm. Kaliumchlorat versetzt (entsprechend 14 Grm. Chlor), wurden gleichfalls bis auf ein paar Mgrm. unverändert wiedererhalten. Heisse Salzsäure und Kaliumpermanganat ist ebenfalls ohne zersetzende Wirkung. Füge ich noch hinzu, dass das Salz, wie unten genauer erörtert werden soll, in conc. Schwefelsäure und in kochendem Natron gelöst und aus beiden Lösungen unverändert abgeschieden werden kann, so wird man zugeben, dass es wenige Körper giebt, welche solche Garantie für Reinheit darbieten.

Alkalischen Oxydationsmitteln widersteht das Salz weit weniger gut. Löst man es in siedendem Natron und versetzt die erkaltete Lösung mit starkem Chlornatron, so scheint allerdings in der Kälte und sogleich keine Zersetzung stattzuhaben, aber beim Erwärmen entwickelt sich Stickstoff, und es entsteht eine olivengrüne Lösung, zweifellos von einem höheren Rhodiumoxyd (RhO_2), die beim Stehen allmählich einen schwarzgrünen, ziemlich voluminösen Niederschlag absetzt.

Gegen die für Verbindungen dieser Art üblichen Fällungsmittel zeigt das Salz die überraschendste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Kobalt- und Chromsalzen. Die kalt gesättigte Lösung giebt mit:

halbverdünnter Salzsäure das unveränderte Salz; bei 2 Vol. der Säure ist die Fällung eine fast ganz vollständige;

verdünnter Bromwasserstoffsäure ein fast weisses Krystallpulver des Chlorobromids; unter dem Mikroskop sind die Formen denen des Chloropurpureochrombromids[1]) ganz ähnlich;

Jodkalium beim Stehen hellgelbe, diamantglänzende Octaëder des Chlorojodids;

verdünnter Salpetersäure einen fast weissen, kry-

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 128.

stallinischen Niederschlag des Chloronitrats; die Fällung ist jedoch bei Anwendung verdünnter Säure keineswegs so vollständig, wie mit Salzsäure;

Natrium- oder Wasserstoffplatinchlorid eine vollständige Fällung von chamoisgelben Krystallaggregaten, unter dem Mikroskop denen ganz ähnlich, in welchen sich das entsprechende Chromsalz aus neutralen oder schwach sauren Lösungen abscheidet[1]);

Fluorsiliciumwasserstoffsäure im Ueberschuss sofort und fast vollständig einen glänzenden, fast weissen Niederschlag von Krystallblättern, deren Form unter dem Mikroskop nicht von den entsprechenden Kobalt- und Chromsalzen[2]) zu unterscheiden ist, indem sie fast ausschliesslich aus rein rhomboïdalen Tafeln bestehen (vergl. S. 456).

Natriumquecksilberchlorid giebt einen fast schneeweissen, äusserst schwach gelblichen Niederschlag von langen dünnen Nadeln in so reichlicher Menge, dass das Ganze erstarrt. Das Salz wird schon in der Kälte von Salzsäure zersetzt unter Abscheidung von Chloropurpureochlorid, während alles Quecksilber in Lösung geht.

Kaliumquecksilberjodid (d. h. $^1/_4$ normales Jodkalium beim Kochen mit Quecksilberjodid gesättigt, dann abgekühlt, mit 2 Vol. Wasser verdünnt und von abgeschiedenem Quecksilberjodid filtrirt) erzeugt eine schwefelgelbe Fällung von langen, dünnen Nadeln, unter welchen jedoch unter dem Mikroskop einzelne Blätter der folgenden Verbindung erscheinen. Wird aber die Chlorochloridlösung zuerst mit reichlichem Jodkalium und dann mit Kaliumquecksilberjodid versetzt, so wird ein fast ganz farbloser Niederschlag von prachtvoll diamantglänzenden, rhombischen Tafeln (von 83° und 96,5°) erhalten, die jedoch wie die entsprechende Chromverbindung[3]) häufig höchst unregelmässig ausgebildet sind.

Natriumrhodiumchlorid giebt einen voluminösen, kaum krystallinischen, rosen- bis carmoisinrothen Nieder-

---

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 129.
[2]) Das. [2] **18**, 230; **20**, 130.
[3]) Das. [2] **20**, 134.

schlag (Chloropurpureochromchlorid wird ganz ähnlich gefällt).

Unterschwefelsaures Natron fällt sehr bald, besonders beim Schütteln, einen ausgezeichnet glänzenden, fast farblosen Niederschlag von 2—3 Mm. langen Nadeln, welche unter dem Mikroskop häufig ähnlich schief abgeschnitten erscheinen, wie Chloropurpureochromdithionat.[1])

Schwefelammonium, $(NH_4)_2S$, mit grossem Ueberschuss von Schwefel fällt nicht; wird aber Weingeist zugesetzt, so scheidet sich bald ein gelber, voluminös-krystallinischer Niederschlag ab, welcher beim Stehen unter der Flüssigkeit in verschlossenen, ganz damit gefüllten Gefässen bald in orangerothe, glänzende Krystalle verwandelt wird, die unter dem Mikroskop als grosse, rhomboëderähnliche kurze mono- oder triklinische Säulen erscheinen.

Chromsaures Kali fällt sofort einen schwefelgelben Niederschlag von sehr kleinen, gewöhnlich nicht scharf ausgebildeten rhombischen Tafeln.[2])

Dichromsaures Kali erzeugt fast sogleich, besonders beim Schütteln, einen reichlichen Niederschlag von orangegelben, langen Nadeln.

Oxalsaures Ammon fällt nicht sofort, bei 24stündigem Stehen aber sicherlich fast vollständig einen weissen Niederschlag von langen, gerade abgeschnittenen Nadeln.[3])

Pikrinsäure giebt auch in der verdünnten Lösung einen reichlichen Niederschlag von gelben, seideglänzenden Nadeln.

Folgende Reagentien sind, beim Schütteln oder Stehen, ohne fällende Wirkung: schwefelsaures Ammon, gewöhnlich phosphorsaures Natron, pyrophosphorsaures Natron, Ferro- und Ferridcyankalium, Schwefelwasserstoff, Wasserstoffgoldchlorid. Mit dem letzten entstehen jedoch nach mehrtägigem Stehen sehr grosse Krystalle eines Doppelsalzes.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 138.
[2]) Das. [2] **20**, 143.
[3]) Das. [2] **20**, 144.

In diesem ganzen Verhalten gegen Reagentien zeigt somit das Rhodiumsalz die unverkennbarste Aehnlichkeit mit dem Chloropurpureokobalt- und -Chromchlorid. Ganz entscheidend für seinen Charakter von Chloropurpureosalz ist aber sein Verhalten gegen Silbersalze und gegen Silberoxyd und Wasser.

In der Kälte oder bei gelindem Erwärmen scheidet Silbernitrat nur vier von den sechs Chloratomen des Salzes ab.

0,4074 Grm. Chlorochlorid wurden in viel mehr kaltem Wasser als nöthig gelöst, und zu der Lösung reichlich 6 At. Silbersalpeter gefügt. Der Niederschlag setzt sich trotz langem und starkem Umrühren sehr schwierig ab. Daher wurde das Ganze unter starkem Umrühren auf 60°—70° erhitzt, wodurch der Niederschlag sich wie gewöhnlich absetzt. Erhalten wurden 0,3948 Grm. AgCl = 23,99 Proc. Chlor (Rechn. für 4 At. = 24,11 Proc.). Aus dem Filtrat vom Chlorsilber lässt sich alles Rhodium als Chloropurpureochlorid gewinnen beim Abscheiden des Silbers mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats mit Salzsäure.

Ueber das Verhalten des Salzes gegen Silberoxyd und Wasser liegen Beobachtungen von Claus[1]) vor, nach welchen es aber in dieser wesentlichen Beziehung so entschieden von den Chloropurpureochloriden des Kobalts und Chroms abweicht, dass an eine Analogie kaum zu denken wäre. Nach Claus gehe die Zersetzung in der Kälte sehr langsam vor sich, man müsse das feinzerriebene Salz mit Silberoxyd und Wasser 8 Tage bei etwas erhöhter Temperatur digeriren, erhalte allerdings so eine gelbe alkalische Flüssigkeit, aber die Ausbeute sei so gering, dass man wenigstens 20 Grm. des Chlorids zu diesem Versuche verwenden müsse, weil dasselbe mit dem gebildeten Chlorsilber eine schwerlösliche Verbindung bilde, in welcher das meiste Material zurückbleibt. Auch liefere die so erhaltene alkalische Lösung chlorfreie Salze, deren Claus mehrere als dem Chlorid entsprechend beschreibt. In allem Diesen hat sich nun Claus entschieden getäuscht. Die Sachlage ist eine völlig verschiedene, und das Chlorid zeigt sich gegen Silberoxyd und Wasser noch ausgeprägter als ein Chloropurpureosalz, als die entsprechenden Kobalt- und Chromverbindungen.

[1]) Beitr. S. 87.

Reibt man das Salz mit überschüssigem, frisch gefälltem und gewaschenem Silberoxyd und nicht sonderlich mehr Wasser, als dasselbe nach dem Absitzen einschliesst, etwa 4 Minuten zusammen, so enthält das hellgelbe, stark alkalische Filtrat nur Chloropurpureorhodiumhydrat (mit Spuren von Roseorhodiumhydrat; vergl. unten), indem nur 4 At. Chlor als Chlorsilber abgeschieden werden. Die Flüssigkeit liefert beim Neutralisiren mit Säuren Chloropurpureosalze von allen oben erwähnten Reactionen, und sie enthält nicht Chloropurpureochlorid in namhafter Menge, denn nach Uebersättigung mit verdünnter Schwefelsäure bringt Silbersalpeter nur ein eben wahrnehmbares Opalisiren hervor. Versetzt man die Lösung mit seinem Volumen eiskalter Salzsäure, so erhält man etwa 95 Proc. der berechneten Menge an Chloropurpureochlorid. Das Chloropurpureorhodiumhydrat ist eine Base, die in Stärke dem Kali- oder Natronhydrat gleichkommt. Es zieht aus der Luft Kohlensäure an, treibt schon in der Kälte Ammoniak aus den Ammoniaksalzen, fällt aus den entsprechenden Metallsalzen Magnesiahydrat, Thonerdehydrat (löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels), Kupferoxydhydrat (unlöslich im Ueberschuss), Silberoxyd (unlöslich im Ueberschuss, vollständig löslich in verdünnter Salpetersäure, somit vollständig frei von Chlorsilber). Bei langem Stehen geht es allmählich in ein Gemisch von Roseorhodiumchlorid und Roseorhodiumhydrat über. Dieselbe Umwandlung erleidet es augenblicklich oder doch sehr bald durch Kochen oder Erhitzen in dem siedenden Wasserbade, wobei sich keine Spur von Ammoniak entwickelt. Denn die erkaltete Lösung wird 1) jetzt nicht mehr durch halbverdünnte Salzsäure gefällt, sondern giebt 2) mit verdünnter Salpetersäure schwach übersättigt, mit Silbersalpeter einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber, (2 At. Chlor des ursprünglichen Salzes enthaltend); 3) nach schwacher Uebersättigung mit Salzsäure mit Ferridcyankalium sofort und reichlich einen rothbraunen krystallinischen Niederschlag von Roseorhodiumferridcyanid, welches in Form und Farbe von dem Roseochromferridcyanid[1])

[1]) Dies. Journ. [2] **20**, 122; **23**, 49.

nicht zu unterscheiden ist; 4) nach Neutralisation mit Salzsäure mit pyrophosphorsaurem Natron einen weissen Niederschlag, der sich in überschüssigem pyrophosphorsaurem Natron löst, aber sich fast sogleich wieder abscheidet als schneeweisser, seideglänzender Niederschlag von sechsseitigen Tafeln, und welcher somit unzweifelhaft Natrium-Roseorhodiumpyrophosphat[1]) darstellt; 5) nach Neutralisation mit Salzsäure mit Wasserstoffplatinchlorid keinen, dann aber mit Magnesiumsulfat versetzt, einen reichlichen gelben, seideglänzenden Niederschlag, aus sechsseitigen Tafeln bestehend, somit unzweifelhaft Roseorhodiumsulfatplatinchlorid[2]); 6) wird die erhitzt gewesene alkalische Lösung mit überschüssigem Silberoxyd geschüttelt, so bilden sich 2 At. Chlorsilber, und das Filtrat enthält jetzt Roseorhodiumhydrat, aus welchem sich mit Leichtigkeit allerlei Roseorhodiumsalze darstellen lassen, deren Beschreibung später folgen soll, die aber in allen Stücken den Roseokobalt- und Roseochromsalzen ähnlich sind. Um Roseorhodiumsalze neben Purpureosalzen nachzuweissen, lassen sich besonders Ferridcyankalium in schwach saurer, pyrophosphorsaures Natron in neutraler, und Wasserstoffplatinchlorid und darauf schwefelsaure Magnesia in neutraler oder schwach saurer Lösung verwenden. Vorzüglich habe ich Ferridcyankalium gebraucht. Durch den damit entstehenden rothbraunen krystallinischen, unter dem Mikroskop in scharf ausgebildeten augitähnlichen Formen erscheinenden Niederschlag lässt sich noch in 2 Ccm. einer Lösung, die nur $^1/_{6500}$ Roseorhodiumsalz enthält, dasselbe beim 12—16 stündigen Stehen nach Abgiessen der Flüssigkeit mit aller Sicherheit erkennen. Von einer Lösung, die $^1/_{200}$ Roseosalz enthält, geben 2 Ccm. beim Schütteln fast sofort, von einer, die $^1/_{400}$ Roseosalz enthält, geben 2 Ccm nach wenigen Minuten einen reichlichen Niederschlag mit dem genannten Probemittel.

Als quantitative Belege für das oben Auseinandergesetzte füge ich noch Folgendes hinzu:

0,4657 Grm. Chloropurpureochlorid wurden mit dem

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **23**, 252.

[2]) Vergl. das. [2] **20**, 121; **23**, 44.

Silberoxyd von 3 Grm. Silbersalpeter und mit etwas Wasser 4 Minuten lang zusammengerieben, das Gemisch von Silberoxyd und Chlorsilber mit kaltem Wasser auf einem dichten Filter gewaschen, bis das Waschwasser völlig neutral reagirte, dann wurde das Gemenge auf dem Filter mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Das rückständige Chlorsilber wog 0,4646 Grm., also 4,09 At. statt 4 At. (= 0,4538 Grm.). Dieser geringe Ueberschuss rührt von einer Spur gleichzeitig gebildetem Roseohydrat her, das sich bei einem ganz ähnlich ausgeführtem Versuche nachweisen liess theils indirect, indem das aus dem Filtrate gebildete Chloropurpureochlorid mit Fluorsiliciumwasserstoffsäuren nicht die charakteristischen rein rhomboidalen u. ä. scharf ausgebildeten Formen, sondern Gestalten wie () u. ä. zeigten, was bei Gegenwart von etwas Roseosalz stattfindet[1]); theils direct, indem das alkalische Filtrat nach schwacher Uebersättigung mit Salzsäure, Abfiltriren des abgeschiedenen Chloropurpureochlorids, Versetzen der Flüssigkeit mit Ferridcyankalium und 24 stündigem Stehen allerdings wenige, aber wohlausgebildete Krystalle von Roseorhodiumferridcyanid liefert. — Das Filtrat vom Silberoxyd und Chlorsilber wurde unter Abkühlung mit 1 Vol. eiskalter conc. Salzsäure versetzt, wobei sich 0,4437 Grm. Chloropurpureochlorid abschieden, also 95,3 Proc. der ursprünglich angewandten Menge. Das Filtrat wurde eine Stunde auf dem kochenden Wasserbade erhitzt und schied dann nach dem Erkalten und 24 stündigem Stehen noch eine geringe Menge krystallinisches Chloropurpureochlorid ab, offenbar durch Umbildung der geringen Menge Roseochlorid gebildet.

Bei einem anderen Versuche wurden 3,0728 Grm. reines Chloropurpureochlorid wie oben mit Silberoxyd und Wasser behandelt. Nach Abtrennung des überschüssigen Silberoxyds mit Salpetersäure wog das Chlorsilber 3,0332 Grm. Die alkalische Flüssigkeit wurde eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, wo sich einige schwarze Flocken in höchst unbedeutender Menge absetzten. Diese wurden abfiltrirt, und das Filtrat nach Erkalten mit frisch bereitetem Silberoxyd ge-

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **20**, 119 (3).

schüttelt, das Gemenge von Silberoxyd und Chlorsilber ausgewaschen und das Silberoxyd in verdünnter Salpetersäure gelöst. Zurück blieben 1,4482 Grm. Chlorsilber. Das erstgebildete Chlorsilber betrug somit 4,05, das zuletzt gebildete 1,95 Mol. auf 1 Mol. Chloropurpureochlorid.

Dass auch das Roseohydrat in der berechneten Menge erhalten wird, geht aus zahlreichen, unten und später zu erwähnenden Versuchen hervor.

Auch durch andere alkalische Agentien geht das Chloropurpureochlorid in Roseosalz über.

Schon Claus[1]) fand, dass das Chloropurpureochlorid mit Kali oder Natron gekocht werden kann, ohne dabei Ammoniak abzugeben. Die so erhaltenen, fast ganz farblosen Lösungen enthalten aber basisches Roseorhodiumchlorid. Dies zeigt sich zuerst dadurch, dass sie, mit verdünnter Salpetersäure schwach übersättigt, auf Zusatz von Silbersalpeter alles Chlor als Chlorsilber fallen lassen.

0,5504 Grm. Chlorochlorid, einige Zeit auf dem Wasserbade mit 10 Cem. 7proc. Natronlauge erhitzt, gaben nach Uebersättigen mit Salpetersäure u. s. w. 0,8030 Grm. Chlorsilber = 36,09 Proc. Chlor (Rechn. 36,17). Aus dem Filtrat vom Chlorsilber lässt sich, wie S. 449, alles Rhodium als Chlorochlorid wiedergewinnen.

Dann aber gelingt es aus der Lösung in siedendem Natron nach Erkalten basisches Roseorhodiumdithionat darzustellen, welches ganz die Eigenschaften der entsprechenden Kobalt- und Chromsalze[2]) zeigt, u. a. auch Ammoniak aus den Ammoniumsalzen austreibt.

Ferner liefert jene Natronlösung, unter Abkühlung mit überschüssiger conc. Bromwasserstoffsäure versetzt, einen reichlichen, krystallinischen, fast weissen Niederschlag von Roseorhodiumbromid, welches später in Verbindung mit anderen Roseorhodiumsalzen beschrieben werden soll. Hier bemerke ich nur, dass es die Zusammensetzung:

$$(Rh_2, 10\,NH_3)\,Br_6, 2\,H_2O$$

hat, in kaltem Wasser leicht löslich ist und dann alle oben (S. 450 u. 451) erwähnten, für Roseorhodiumsalze charakte-

[1]) Beitr. S. 85, 87.

[2]) Dies. Journ. [2] 25, 418 u. f.

ristischen Reactionen zeigt, beim Kochen der Lösung aber in sehr schwerlösliches Bromopurpureorhodiumbromid übergeht (vergl. weiter unten).

Auch liefert jene Natronlösung direct, nach Neutralisation mit Salzsäure, alle oben genannten Roseoreactionen.

Fast alle Verfasser, welche das Chlorochlorid erwähnen, krystallisiren es aus verdünntem Ammoniak um. Keiner von allen hat aber bemerkt, das es hierbei zuerst in Roseorhodiumchlorid übergeht. Nach Auflösen von reinem gefällten Chlorochlorid in möglichst wenig 10proc. siedendem Ammon krystallisirte beim Erkalten nur etwa $^1/_3$ des Ganzen heraus. Die abgegossene Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade bis auf etwa ihr halbes Volumen eingedampft (sie war dann noch stark ammoniakalisch), aber beim Erkalten krystallisirte nichts, das Salz war nämlich in Roseosalz verwandelt. Die Lösung war fast farblos geworden, sie gab mit mehreren Volumen halbverdünnter Salzsäure keinen, beim Kochen aber einen reichlichen Niederschlag von Chloropurpureochlorid; ferner gab die ammoniakalische Lösung, mit verdünnter Salzsäure schwach übersättigt, auf Zusatz von Ferridcyankalium einen reichlichen Niederschlag von Roseorhodiumferridcyanid. Bei weiterem Eindampfen der ammoniakalischen Lösung schied sich allmählich, wie das Ammoniak verdampfte, wieder Chloropurpureochlorid ab, so dass im Ganzen etwa 95 Proc. der ursprünglichen Menge wiedergewonnen wurden.

Hieraus folgt, dass das Chloropurpureochlorid bei längerem Erhitzen mit Ammoniak in Roseosalz übergeht, ganz so wie es mit dem entsprechenden Kobaltsalz der Fall ist; zugleich aber, dass Roseorhodiumchlorid schon beim Kochen mit Wasser in Chloropurpureochlorid übergeht. Beim Umkrystallisiren aus Ammoniak wird somit zuerst das Purpureosalz zu Roseosalz, dann letzteres wieder zu Purpureosalz.

Chloropurpureorhodiumnitrat, $Cl_2.(Rh_2,10NH_3).4NO_3$.

Lässt man die heisse Lösung des Chlorochlorids in concentrirte, abgekühlte Salpetersäure einfliessen, so scheidet sich das Chloronitrat sogleich, vollständiger nach einigem

Stehen, ab als fast weisser krystallinischer Niederschlag, mit halbverdünnter Salpetersäure chlorfrei, dann mit Weingeist säurefrei zu waschen. Mikroskopische, nicht gut ausgebildete, anscheinend octaëdrische Formen, oftmals zu vier verwachsen[1]). Aus heissem Wasser unkrystallisirt, bildet das Salz hellgelbe, ziemlich grosse, aber schlecht ausgebildete, stark gestreifte Krystalle. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° nur Spuren hygroskopischen Wassers. Es löst sich schwer, jedoch erheblich leichter als das Chlorid, in Wasser. In siedender Natronlauge löst es sich als Roseosalz. Die kalt gesättigte wässerige Lösung wird sogleich durch Fluorsiliciumwasserstoffsäure gefällt unter Abscheidung des charakteristischen Chloropurpureorhodium-Siliciumfluorids, das hier fast ausschliesslich in rein rhomboidalen Tafeln erscheint; und giebt auch sonst die für die ganze Reihe eigenthümlichen Reactionen (S. 446 f.). Auch mit Salpetersäure angesäuert, wird sie nicht durch Silbersalze gefällt; erst beim Kochen erscheint eine Trübung, und nach langem Kochen ein Niederschlag; die Fällung wird aber kaum vollständig, ausser bei mehrstündigem Kochen.

0,4048 Grm. (bei 100° getr.) lieferten nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w. 0,1655 Grm. Chlorsilber. Das braune Rhodiumoxyd wurde mit verdünnter Salpetersäure gewaschen, geglüht, mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser vom Natron befreit, an der Luft, dann in Wasserstoff und schliesslich in Kohlensäure geglüht und in letzterer erkalten gelassen. Erhalten wurden 0,1210 Grm. Rhodium.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Cl	71	10,22	10,09
2 Rh	206	29,64	29,89

Chloropurpureorhodium-Siliciumfluorid, $Cl_2 . [Rh_2, 10\,NH_3] . 2\,Si\,F_6$.

Wird leicht erhalten beim Einfiltriren der etwa 60° heissen Lösung des Chlorids in überschüssige starke Fluorsiliciumwasserstoffsäure. Nach Stehen und Erkalten wird der Niederschlag zuerst ein paar Mal mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure, dann mit Wasser gewaschen, bis das Wasch-

[1]) Vergl. das Chromsalz, dies. Journ. [2] **20**, 134.

wasser neutral und chlorfrei ist, schliesslich ein paar Mal mit Weingeist und an der Luft getrocknet. Aus 5 Grm. Chlorid werden mit Leichtigkeit 5,6 Grm. Doppelsalz erhalten. Aus der Mutterlauge wird das noch rückständige Rhodium durch Zink[1]) abgeschieden.

Das Doppelsalz bildet schön glänzende Blätter, die in Masse gesehen fast weiss, nur mit einem Stich in's Strohgelbe, sind. Unter dem Mikroskop erscheint es in rhombischen, gewöhnlich rein rhomboidalen Tafeln von $72^1/_2 - 73^0$, somit isomorph mit den entsprechenden Kobalt- und Chromsalzen. Bei 100° verliert das lufttrockene nur Spuren hygroskopischen Wassers. Zuerst schwach, dann stärker, zuletzt an der Luft zum Glühen erhitzt, hinterlässt es ein schwarzes Rhodiumoxyd, das ganz kieselsäurefrei ist (denn es ändert gar nicht sein Gewicht nach dem Abdampfen mit reiner Fluorwasserstoffsäure), und nach Erhitzen in Wasserstoff und Kohlensäure reines Rhodium.

In kaltem Wasser ist das Salz sehr schwer löslich. Beim Kochen mit verdünntem Natron löst es sich, aber als Roseosalz, so dass jetzt das Chlor wie gewöhnlich bestimmt werden kann. Durch halbverdünnte Salzsäure wird das Salz sogleich in Chlorochlorid, durch halbverdünnte Salpetersäure in Chloronitrat verwandelt.

0,3249 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,0916 Grm. Rhodium.

0,3810 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,1487 Grm. Chlorsilber.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Cl	71	9,71	9,66
2 Rh	206	28,18	28,19

Chloropurpureorhodium-Platinchlorid, $Cl_2 . [Rh_2, 10\,NH_3] . 2\,PtCl_6$.

Beim Fällen des Chlorochlorids mit Wasserstoffplatinchlorid scheidet sich das Doppelsalz sogleich und vollständig ab als chamoisgelber krystallinischer Niederschlag, in kaltem Wasser ganz unlöslich; aus 1,04 Grm. Chlorochlorid wurden

[1]) Zu dieser und anderen ähnlichen Fällungen verwandte ich chemisch-reines Zink von Johnson u. Matthey.

2,20 Grm. Doppelsalz (Rechn. 2,23) erhalten. Wasserfrei. Unter dem Mikroskop ganz von der Form der entsprechenden Kobalt- und Chromsalze.

0,4931 Grm. (bei 100° getr.) hinterliessen, zuerst vorsichtig an der Luft, dann in Wasserstoff und schliesslich in Kohlensäure geglüht, 0,2328 Grm. Rh + Pt. Obschon geglüht lassen sich diese Metalle nicht mit Königswasser trennen. Zugleich mit dem Platin löst sich ein wenig Rhodium. Weil es aber als gegeben angesehen werden kann, dass das Doppelsalz aus $x\,Cl_2 . [Rh_2, 10NH_3] . Cl_4 + y\,PtCl_4$ besteht, so lassen sich aus dem Glührückstande sowohl der Rhodium- als der Platingehalt berechnen.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Rh	206	16,31	16,28
2 Pt	390	30,88	30,93

Chloropurpureorhodiumsulfate.

a. Saures. $2\,Cl_2\,[Rh_2, 10NH_3]\,2SO_4, 3\,H_2\,SO_4$ (somit ganz dem sauren Chloropurpureosulfate von Kobalt und Chrom und dem von Berthelot (Ann. Chim. Phys. [4] 30, 442) dargestellten $4\,K_2\,SO_4, 3\,H_2\,SO_4$ analog). Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Chlorochlorid bemerkt Claus[1]) nur, dass es durch starkes Kochen mit Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, Salzsäure abgiebt; es krystallisiren gelblichweisse Prismen des schwefelsauren Salzes (des von ihm beschriebenen chlorfreien?), allein der grössere Theil des Chlorids bleibt unzersetzt. Wie Wilm[2]) behaupten kann, dass das Chlorid durch kalte conc. Schwefelsäure nicht zersetzt wird, ist mir ganz unverständlich. Denn beim Zusammenreiben mit kaltem Vitriolöl entwickelt es massenhaft Chlorwasserstoff. Reibt man 5 Grm. gereinigtes Chlorochlorid mit 15 Grm. conc. Schwefelsäure zusammen und verdünnt, nachdem der Chlorwasserstoff entwichen, die ölige Masse mit 50 bis 60 Ccm. warmem Wasser, so löst sich der weisse feinnadelige Niederschlag, der sogleich entsteht, beim Umrühren vollständig zu gelber Flüssigkeit. Nach dem Filtriren scheidet letztere beim Stehen und Erkalten eine reichliche Menge schöner, hellschwefelgelber, glän-

[1]) Beitr. S. 87.

[2]) Zur Chemie der Platinmetalle, St. Petersburg 1882, S. 72.

zender Prismen von Centimeterlänge ab. Nach Abgiessen der Mutterlauge werden sie zwischen Papier sorgfältig gepresst, dann mit Weingeist gespült[1]), wieder zwischen Papier und schliesslich neben Vitriolöl getrocknet. Das Salz behält so seinen Glanz und verliert dann nichts oder ganz unerhebliche Spuren bei 100°. Bei vorsichtigem Erhitzen über der Lampe zeigt es Neigung zum Decrepitiren, dann schmilzt es zu orangerother Masse und giebt bei weiterem Erhitzen ein poröses Rhodiumoxyd, welches nach Glühen in Wasserstoff und Kohlensäure reines Rhodium hinterlässt.

In kaltem Wasser löst sich das Salz schwierig, beim Erwärmen ziemlich leicht. Die Lösung reagirt stark sauer; kalt bereitet wird sie nicht durch Silbersalpeter gefällt, erst beim Kochen erscheint ein Opalisiren und nach langem Kochen ein eigentlicher Niederschlag von Chlorsilber. Sonst giebt die Lösung mit Wasserstoffplatinchlorid das oben beschriebene Platindoppelsalz, mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure das Fluorsiliciumdoppelsalz, mit Salzsäure das Chlorochlorid, und alle diese Niederschläge zeigen unter dem Mikroskop die gewöhnlichen Formen. Mit Jod in Jodkalium giebt die Lösung einen reichlichen olivengrünen, cantharidenglänzenden Niederschlag von rectangulären und rhomboidalen Tafeln, welche das polarisirte Licht sehr kräftig absorbirten (|| ganz hell olivenbräunlich, + undurchsichtig[2]) und somit unzweifelhaft dem Chloropurpureokobaltperjodidsulfat[3]) entsprechen.

0,4040 Grm. (bei 100°) lieferten 0,1062 Grm. Rhodium.

0,4918 Grm. (desgl.) wurden in siedendem verdünntem Natron gelöst und die Lösung zu 300 Ccm. verdünnt. Hiervon lieferten 200 Ccm. nach Uebersättigen mit Salpetersäure 0,1188 Grm. AgCl, 100 Ccm. nach Uebersättigen mit Salzsäure 0,1687 Grm. $BaSO_4$.

	Rechnung.		Gefunden.
4 Cl	142	9,03	8,96
4 Rh	412	26,21	26,29
7 SO_3	560	35,62	35,35

b. Normales. $Cl_2.[Rh_2, 10NH_3).2SO_4, 4H_2O$. — Wird durch Neutralisiren des Chloropurpureohydrats mit

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] **18**, 210.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] **2**, 439, Note.

[3]) Das. [2] **15**, 419.

verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen zur Krystallisation erhalten. Aus der sauren Mutterlauge von a wird das normale Sulfat gewonnen, indem man dieselbe mit Wasser verdünnt und dann mit viel Weingeist fällt. Der voluminöse, fast rein weisse Niederschlag wird mit Weingeist, bis die Waschflüssigkeit neutral ist, gewaschen und der lufttrockene Niederschlag in heissem Wasser gelöst. Nach Einengen auf dem Wasserbade bis zu einem kleinen Volum scheidet die Lösung beim Erkalten und Stehen hellschwefelgelbe, halbcentimeterlange Prismen ab, die nach Waschen mit wenig Wasser und Trocknen zwischen Papier vollständig rein sind. Aus der Mutterlauge wird fast jede Spur noch vorhandenes Rhodium beim Erhitzen mit Salzsäure als Chlorochlorid gewonnen. — Das Salz ist schwer in kaltem Wasser löslich, weit leichter beim Erwärmen. Die Lösung reagirt vollständig neutral, wird in der Kälte nicht, beim Kochen sehr langsam durch Silbersalpeter gefällt. Dagegen liefert sie sogleich mit Salzsäure das Chlorochlorid, mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure das Chloropurpureofluorsilicat, welches hier fast ausschliesslich in rein rhomboidalen Tafeln erscheint, und mit Wasserstoffplatinchlorid das Platindoppelsalz in den gewöhnlichen Aggregaten. An gewöhnlicher Luft verwittert das Salz nicht[1]); neben Vitriolöl und noch leichter bei 100° verliert es alles Wasser.

0,3235 Grm. (lufttr.) wogen nach 24stündigem Stehen neben Vitriolöl 0,2910 Grm., dann nach 24stündigem Stehen bei 100° 0,2908 Grm. Bei wiederholtem Glühen an der Luft, dann in Wasserstoff und Kohlensäure hinterliessen sie 0,0941 Grm. Rhodium.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Rh	206	29,00	29,09
$4 H_2O$	72	10,13	10,11

Chloropurpureorhodiumcarbonat, $Cl_2.[Rh_2, 10NH_3].2CO_3, 2H_2O$.

Reibt man gereinigtes Chlorochlorid mit Wasser und mit aus angesäuerter Lösung durch kohlensaures Natron

[1]) Vergl. das entsprechende Kobaltsalz (dies. Journ. [2] **18**, 213) und das Chromsalz (das. [2] **20**, 139).

gefälltem und mit kaltem Wasser gewaschenem Silbercarbonat zusammen, und versetzt man das klare Filtrat mit Weingeist in Antheilen und unter Umrühren, so scheidet die trübe Lösung beim Stehen das Chlorocarbonat in reichlicher Menge als hellgelbes Krystallpulver ab. Dasselbe enthält jedoch zuweilen eine Spur Chlorsilber, welches sich dadurch ankündigt, dass der Niederschlag beim Stehen grau wird, indem das Chlorsilber am Lichte sich färbt. Der abfiltrirte Niederschlag wird dann auf dem Filter in kaltem Wasser gelöst, wo das Chlorsilber zurückbleibt, und das Filtrat wie vorher mit Weingeist gefällt. Das so erhaltene Chlorocarbonat ist ein schönes hellstrohgelbes Krystallpulver, unter dem Mikroskop erscheint es in kurzen, häufig gerade abgeschnittenen vier- und sechsseitigen Prismen.

Wird das Gemenge von Chlorsilber und Silbercarbonat mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirt, so lässt sich aus dem Waschwasser durch conc. Salzsäure alles Rhodium, welches nicht als Chlorocarbonat gewonnen wird, als Chlorochlorid wieder erhalten.

Das Chlorocarbonat ist mit Weingeist von 50 Proc. Tr. zu waschen und an der Luft zu trocknen. Das lufttrockene Salz verliert nichts neben Vitriolöl oder bei mehrstündigem Verweilen bei 100°, aber schon bei 115° erleidet es eine Veränderung, erkennbar durch die dunkler werdende Farbe und durch einen Gewichtsverlust, der anfangs schneller, später sehr langsam verläuft (in 12 Tagen im Ganzen 12 bis 13 %). Hiernach erscheint das Salz wesentlich verändert und enthält jetzt weder Purpureo- noch Roseosalz.

Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser mit stark alkalischer Reaction. Die verdünnte Lösung liefert, nach schwachem Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure, keinen Niederschlag mit Silbersalpeter in der Kälte; erst bei längerem Kochen scheidet sich langsam Chlorsilber ab. Mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure giebt die Lösung des Salzes unter Kohlensäureentwickelung das Chlorofluorsilicat, häufig in rein rhomboidalen Tafeln; mit salpetersaurem Kalk giebt die verdünnte Lösung kohlensauren Kalk, während Chloronitrat gelöst bleibt; mit verdünnter Salpetersäure liefert die conc.

Lösung reichlichen Niederschlag von Chloronitrat, mit Salmiak fällt Chlorochlorid, während die Flüssigkeit nach kohlensaurem Ammon riecht.

Die Lösung lässt sich bis zum Sieden ohne erkennbare Veränderung erhitzen. Selbst die auf dem kochenden Wasserbad zur Trockne gebrachte Lösung enthält noch reichlich Chloropurpureocarbonat; die Lösung wird durch verdünnte Salzsäure und durch Fluorsiliciumwasserstoffsäure reichlich gefällt; aber sie enthält jetzt gleichzeitig Roseosalz: einmal erscheint das daraus gefällte Chlorofluorsilicat auf die bei Gegenwart von Roseosalz eigenthümliche Weise verzerrt (S. 452); dann aber giebt die mit verdünnter Salzsäure schwach übersättigte Lösung, nach Abfiltriren des abgeschiedenen Chlorochlorids, mit Ferridcyankalium sehr bald das rothbraune Roseorhodiumferridcyanid.

0,3899 Grm. (1. Darst., bei 100° getr.) lieferten 0,1334 Grm. Rh.

0,5055 Grm. (desgl.; neben Vitriolöl getr.) wurden in Wasser gelöst. Beim Fällen in schwach ammoniakalischem salpetersaurem Kalk und Glühen des gefällten kohlensauren Kalks vor dem Gebläse wurden 0,0925 Grm. Calciumoxyd erhalten.

0,4027 Grm. (2. Darst.; neben Vitriolöl getr.) gaben 0,1369 Grm. Rh.

0,2509 Grm. (desgl. bei 100° getr.) lieferten 0,0854 Grm. Rh.

	Rechnung.		Gefunden.		
2 Rh	206	34,16	34,21	34,00	34,04
2 CO_2	88	14,59	14,38	—	—

II. Ueber die Bromopurpureorhodiumsalze.

Bromopurpureorhodiumbromid, $Br_2.[Rh_2, 10NH_3].Br_4$

Das Salz kann 1) aus reinem Rhodiumzink[1]) dargestellt werden. Das Rhodiumzink löst sich nämlich leicht beim Erhitzen mit einer Lösung von Brom in conc. Bromwasserstoffsäure. Aus der Lösung wird überschüssiges Brom durch Sieden entfernt, dann wird sie verdünnt, von Spuren ungelösten Rhodiums filtrirt, mit Ammoniak eingedampft u. s. w., ganz wie bei dem Chlorochlorid (S. 437), nur mit Anwendung von Bromwasserstoffsäure statt Salzsäure. Weit zweck-

[1]) Aus Rhodium von Analysen vorher beschriebener Verbindungen erhalten.

mässiger wird jedoch das Bromobromid aus dem gereinigten Chlorochlorid dargestellt. Dies kann in doppelter Weise geschehen. 2) Man löst 5 Grm. Chlorochlorid in 30 Ccm. 7proc. Natronlauge bei halb- bis einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, wo sich eine fast farblose Lösung von basischem Roseosalz bildet, und versetzt nach vollständigem Erkalten unter guter Abkühlung mit 50 Ccm. conc. Bromwasserstoffsäure; hierbei fällt fast alles Rhodium als Roseorhodiumbromid nieder. Das gelblichweisse Krystallpulver ist zuerst mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure, um Chlornatrium zu entfernen, dann mit 80 Proc. Weingeist säurefrei zu waschen und an der Luft zu trocknen. Dieses Salz geht nun auf verschiedene Weise in Brompurpureobromid über. So beim Erwärmen auf 100°, wo es 2 Mol. Wasser verliert und dabei in Bromobromid übergeht. Schon beim Liegen geht diese Veränderung allmählich vor sich. Eine Probe Roseorhodiumbromid, das nach 48stündigem Trocknen an der Luft 3,98 Proc. Wasser enthielt (Rechn. für $2H_2O = 4{,}04$) und bei nachherigem 24stündigen Verweilen neben Vitriolöl nur 0,18 Proc. Wasser verlor, enthielt nach 6wöchentlichem Liegen bei gewöhnlicher Temperatur nur noch 0,61 Proc. Wasser und war fast gänzlich in Bromobromid übergegangen. Auch beim Kochen der wässerigen Lösung (das Bromobromid ist sehr leicht löslich) mit Bromwasserstoff oder (obschon langsamer) für sich, ja beim Eindunstenlassen der reinen wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur neben Vitriolöl geht das Roseobromid fast oder ganz vollständig in Bromopurpureobromid über. — 3) Aus 5 Grm. gereinigtem Chlorochlorid wird nach S. 452 Roseorhodiumhydrat gebildet, indem man das Chlorochlorid zuerst mit Silberoxyd von 12 Grm. Silbersalpeter und mit Wasser zusammenreibt, filtrirt und mit kaltem Wasser wäscht, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagirt, dann dasselbe eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, und nach vollständigem Erkalten wieder mit Silberoxyd von 9 Grm. Silbersalpeter innig durchschüttelt, wieder filtrirt, und mit kaltem Wasser auswäscht, diesmal jedoch nur, bis die durchlaufende Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt. Wenn sie nämlich ganz

neutral wird, fängt sie an trübe durchzulaufen. Die Flüssigkeit, etwa 250 Ccm., welche nur Roseohydrat enthält, wird mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure neutralisirt, dann noch mit ebensoviel halbverdünnter Bromwasserstoffsäure versetzt, als zum Neutralisiren verbraucht wurde, und jetzt etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon während des Erhitzens und ferner beim Erkalten scheidet sich dann fast alles Bromobromid als gelber, grosskrystallinischer Niederschlag ab, der mit verdünnter Bromwasserstoffsäure und schliesslich säurefrei mit Weingeist gewaschen wird. Ausbeute 7,05 Grm. (Rechn. 7,27). Aus der Mutterlauge, die etwaige Verunreinigungen enthält, können die Platinmetalle durch Zink geschieden und zusammen mit anderen ähnlichen Rückständen aufgearbeitet werden.

Das Salz kann aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden und in schönen tiefgelben, obwohl (wegen der Schwerlöslichkeit) nicht sehr grossen Krystallen erhalten werden. Sie sind nach folgender freundlichen Mittheilung von Dr. Topsöe mit denen des Chlorochlorids vollständig isomorph:

„Rhombisch. $a:b:c = 0{,}9919:1:1{,}5542$.
Beobachtete Formen: (101).(011).(001).(100).

Das Salz krystallisirt wie das Chlorochlorid in gelben, anscheinend oktaëdrischen Combinationen der zwei Domen, ausser welchen jedoch hier sehr kleine Flächen der zwei Pinakoïde (001).(100) beobachtet wurden.

Die Flächen sind diamantglänzend und scheinen in der Regel besser ausgebildet zu sein als die der anderen analogen Salze.

	Anzahl der gemessenen Kanten.	Krystalle.	Mittel.	Berechnet.
*011 : 0$\bar{1}$1	2	2	114° 32′	114° 29′
011 : 01$\bar{1}$	3	3	65° 33′	65° 31′
011 : 001	2	2	57° 8′	57° 14,5′
*101 : $\bar{1}$01	4	3	114° 56′	114° 54,5′
*101 : 10$\bar{1}$	4	3	65° 7′	65° 5,5′
101 : 100	1	1	ca. 32° 43′	32° 33′
101 : 001	1	1	57° 31′	57° 27′
101 : 011	11	3	73° 4′	73° 4,5′
101 : 01$\bar{1}$	9	3	106° 50′	106° 55,5′

Spaltungsverhältnisse wie bei dem Chlorochlorid.“

Das spec. Gewicht wurde in 2 Versuchen bei 17,5 zu 2,650 und 2,643 (das spec. Gewicht des Wassers bei $4^0 = 1$) gefunden[1]). Es ist viel schwieriger in Wasser löslich als das Chlorochlorid, ganz unlöslich in verdünnter Bromwasserstoffsäure und in Weingeist. Bei 100° verliert es nur Spuren hygroskopischen Wassers. Beim Erhitzen über der Lampe decrepitirt es, obwohl in geringerem Grade als das Chlorochlorid. Auch hier kann beim Einhüllen des gewogenen Salzes in Filtrirpapier jedem Verlust vorgebeugt werden.

0,2579 Grm. (nach 1 dargest.; bei 100°) gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,3394 Grm. AgBr.

0,3878 Grm. (beim Erhitzen von Roseobromid auf 100° dargest.) lieferten 0,0938 Grm. Rh.

0,4991 Grm. (beim Kochen des wässrigen Roseobromids dargest. und aus Wasser umkryst.) lieferten 0,1202 Grm. Rh.

0,4018 Grm. (nach 3. dargest.; nicht umkrystall.) gaben 0,0970 Grm. Rh.[2])

	Rechnung.		Gefunden.		
$10\,NH_3$	170	19,86	—	—	—
2 Rh	206	24,07	24,19	24,08	24,14
6 Br	480	56,07	56,00	—	—
$Br_2.[Rh_2, 10NH_3].Br_4$	856	100,00			

Gegen Reagentien verhält sich die kalt gesättigte wässerige Lösung folgendermassen:

Verdünnte Bromwasserstoffsäure fällt sogleich das unveränderte Bromid als hellgelben Niederschlag, der unter dem Mikroskop in Aggregaten sehr kleiner, oftmals verzerrter Octaëder erscheint.

Halbverdünnte Salzsäure giebt sehr bald einen

---

[1]) Die Purpureorhodiumsalze haben annähernd dasselbe Molecularvolum wie die entsprechenden Kobaltsalze.

	Mittleres spec. Gew.	Temp.	Mittleres Molecularvol.	
$Cl_2.[Co_2, 10\,NH_3].Cl_4$	1,804	18°	277,7	Diff. + 6,7
$Cl_2.[Rh_2, 10\,NH_3].Cl_4$	2,075	18,2°	284,4	
$Br_2.[Co_2, 10\,NH_3].Br_4$	2,095	17°	309,3	Diff. +14,1
$Br_2.[Rh_2, 10\,NH_3].Br_4$	2,647	17,5°	323,4	

[2]) Siehe ferner Abschnitt V.

wenig helleren Niederschlag, wesentlich von derselben mikroskopischen Form.

$^1/_4$ normales Jodkalium erzeugt beim längeren Stehen ziemlich grosse dunkelgelbe, anscheinend trikline Krystalle, offenbar vom Bromojodid.

Verdünnte Salpetersäure liefert sehr bald einen krystallinischen Niederschlag, heller gelb als das Bromochlorid und aus scharf ausgebildeten, sehr kleinen Oktaëdern bestehend.

Fluorsiliciumwasserstoffsäure giebt bei längerem Stehen gelbe, glänzende, breite Blätter, die unter dem Mikroskop sehr dünn und oftmals zerrissen erscheinen. Jedoch findet man unschwer rechtwinklige Tafeln, deren Ecken durch einen Rhombus von 104—105° abgeschnitten sind.

Wasserstoffplatinchlorid liefert einen orangerothen krystallinischen Niederschlag von höchst unregelmässigen Aggregaten, unter welchen nur selten einige erscheinen, die an die gewöhnliche Form dieser Doppelsalze erinnern.

Natriumplatinbromid giebt einen prächtig zinnoberrothen Niederschlag, der unter dem Mikroskop ähnliche, andreaskreuzähnliche Aggregate zeigt wie die entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen der Kobalt- und Chromreihe, gewöhnlich jedoch etwas mehr gestreckt.

Natriumquecksilberchlorid erzeugt einen weissgelben Niederschlag, der dem blossen Auge als aus Nadeln, unter dem Mikroskop jedoch als aus federförmigen Aggregaten sehr feiner Nadeln bestehend erscheint.

Natriumquecksilberbromid giebt reichlichen, voluminösen, fast rein weissen Niederschlag, der unter dem Mikroskop in einzelnen oder zu Rosetten verwachsenen Nadeln erscheint.

Wird die erwärmte Lösung des Bromobromids zu dem Reagens filtrirt, so erzeugen:

chromsaures Kali fast sofort chromgelben Niederschlag, aus ganz kleinen rhombischen Tafeln bestehend;

dichromsaures Kali sehr bald orangerothe mehrere Mm. lange Nadeln, welche sich jedoch unter der Flüssigkeit

bald in kurze Gestalten verändern, die unter dem Mikroskop als ziemlich dicke, rectanguläre, oftmals treppenförmig verwachsene Tafeln erscheinen[1]);

unterschwefelsaures Natron beim kurzen Stehen schön blassgelben krystallinischen Niederschlag, der schon dem blossen Auge als aus Nadeln, unter dem Mikroskop als aus langen, gerade abgeschnittenen Prismen bestehend erscheint;

oxalsaures Ammon nach einigem Stehen hellgelbe, millimeterlange, gerade abgeschnittene Nadeln.

Auch sonst zeigt das Bromobromid wesentlich dasselbe Verhalten wie das Chlorochlorid. Es verträgt Kochen mit Bromwasserstoffsäure, die mit Brom gesättigt wurde, oder mit Wasser und Brom ohne Veränderung; es wird beim Kochen mit Natron zu basischem Roseorhodiumsalz, wobei die Lösung farblos wird; es giebt, mit Silberoxyd und Wasser 4 Minuten zusammengerieben, ein hellgelbes, stark alkalisches Filtrat, welches aber sowohl Roseohydrat als Bromopurpureohydrat enthält. Denn bei schwachem Uebersättigen mit Salzsäure fällt Bromopurpureochlorid (mit Salzsäure und schliesslich mit Weingeist zu waschen), dessen Lösung in lauwarmem Wasser mit verdünnter Salpetersäure Bromonitrat, mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure Bromofluorsilicat liefert, und die vom Bromochlorid abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Ferridcyankalium reichlich Ferridcyanroseorhodium. Mit kohlensaurem Silberoxyd und Wasser liefert das Bromobromid ebenfalls eine stark alkalische Flüssigkeit; dieselbe enthält aber nur Bromocarbonat, welches ganz wie das Chlorocarbonat (S. 460) als gelber krystallinischer Niederschlag (von kurzen gewöhnlich gerade abgeschnittenen Prismen) dargestellt werden kann; Roseocarbonat habe ich darin nicht nachweissen können. Wird die Lösung des Bromocarbonats im Wasserbade erhitzt, so geht das Salz sehr schnell (schon nach $^1/_2$ Stunde) vollständig in ein Gemisch von Roseobromid und Roseocarbonat über (vergl. S. 461).

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 18, 235.

Bromopurpureorhodiumnitrat,

$$Br_2 . [Rh_2, 10NH_3] . 4NO_3.$$

Wird leicht erhalten beim Einfiltriren der heissen Bromobromidlösung in abgekühlte halbverdünnte Salpetersäure. Die Fällung ist fast eine vollständige, die Farbe des Niederschlags etwa die des chromsauren Baryts. Nach dem Waschen mit kalter verdünnter Salpetersäure bis die Waschflüssigkeit bromfrei, dann mit Weingeist, bis sie säurefrei ist, und nach dem Trocknen an der Luft ist das Salz rein und verliert bei 100° nur Spuren hygroskopischen Wassers. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet es grössere oktaëdrische Krystalle, die jedoch wenig scharf ausgebildet sind. Es ist weit leichter im Wasser löslich als das Bromid, obschon keineswegs leicht löslich Die kalt gesättigte wässerige Lösung giebt alle die unter dem Bromid erwähnten Reactionen. Mit Silbersalpeter erscheint kein Niederschlag in der Kälte, beim Stehen nur eine schwache Opalisirung, welche allerdings bei längerem Kochen zunimmt, ohne jedoch einen eigentlichen Niederschlag zu bilden. Wird dagegen die hellgelbe Lösung mit Natron gekocht, so wird sie vollständig farblos (Roseosalz) und giebt jetzt nach Erkalten und Uebersättigen mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbersalpeter reichlichen Niederschlag von Bromsilber.

0,4372 Grm. (bei 100° getr.) lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,2103 Grm. AgBr.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Br	160	20,41	20,47

Bromopurpureorhodium-Siliciumfluorid,

$$Br_2 . [Rh_2, 10\,NH_3] . 2\,SiF_6.$$

Wird ganz entsprechend der Chloroverbindung dargestellt. Ungemein schön glänzende, schwefelgelbe Blätter von der S. 465 beschriebenen Form. Die Fällung ist nicht ganz vollständig. Bei 100° verliert das lufttrockne Salz nur Spuren hygroskopischen Wassers. Löslich in siedendem Natron, aber als Roseosalz, so dass das Brom jetzt nachgewiesen werden kann. Wird mit Salpetersäure zu Bromonitrat.

0,4041 Grm. (bei 100° getr.) gaben nach vorsichtigem Glühen an der Luft, dann in Wasserstoff und Kohlensäure 0,1019 Grm. Rhodium, welche nach Abdampfen mit Flusssäure 0,1016 Grm. wogen.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Rh	206	25,12	25,14

Bromopurpureorhodium-Platinbromid, $Br_2.[Rh_2, 10\,NH_3].2\,PtBr_6$.

Wird in berechneter Menge erhalten aus Natriumplatinbromid, in dessen verdünnte Lösung eine Auflösung des Bromobromids einfiltrirt wird. Aus 1,69 Grm. Bromobromid wurden 3,50 Grm. Doppelsalz (Rechn. 3,52) erhalten. Wird das Bromobromid in kalter Lösung angewandt, so erscheint das Doppelsalz in goldglänzenden, kleinen gelblichrothen Krystallaggregaten; wird es in kochender Lösung verwendet, so sind dieselben grösser und tief zinnoberroth. In Form den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen der Kobalt- und Chromreihe sehr ähnlich. Fast ganz unlöslich in Wasser. Bei schwachem Erwärmen mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure geht alles Platin in die Lösung als Wasserstoffplatinbromid über, während alles Rhodium als Bromobromid ungelöst bleibt. Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers bei 100°.

0,4356 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,1381 Grm. Pt + Rh = 31,70 % (Rechn. 31,60).

Hieraus berechnen sich wie bei der Chlorverbindung sowohl Platin als Rhodium

	Rechnung.		Gefunden.
2 Rh	206	10,92	10,75
2 Pt	390	20,68	20,95

III. Ueber die Jodopurpureorhodiumsalze.

Jodopurpureorhodiumjodid, $J_2.[Rh_2.10\,NH_3].J_4$.

Das Salz kann ähnlich wie das Bromobromid dargestellt werden, indem man nach S. 462 (3) Roseorhodiumhydrat bereitet, die Lösung mit Jodwasserstoffsäure übersättigt und etwa zwei Stunden auf dem kochenden Wasserbade erhitzt.

Bei dem Erhitzen wird das Roseojodid zu Jodopurpureojodid, welch' letzteres sich schon während des Erhitzens und ferner beim Stehen und Erkalten als gelbbrauner grosskrystallinischer Niederschlag absetzt, der jedoch mit einer schwarzen krystallinischen Verbindung und mit etwas freiem Jod gemengt ist. Das rohe Jodojodid wird zuerst mit verdünnter Jodwasserstoffsäure, dann ein paar Mal mit kaltem Wasser, in welchem es, besonders in dieser grosskrystallinischen Gestalt, fast unlöslich ist, schliesslich mit Weingeist gewaschen. Bei 100° wog das aus 5 Grm. gereinigtem Chlorochlorid erhaltene rohe Jodojodid durchschnittlich 9,4 Grm. (Rechn. 9,66). Um hieraus reine Jodopurpureosalze darzustellen, wird das rohe Jodid wiederholt mit halbverdünnter Salzsäure zusammengerieben, welche es in Jodochlorid überführt, das in halbverdünnter Salzsäure fast unlöslich, aber in Wasser weit leichter als das Jodid löslich ist. Das Jodochlorid wird allmählich auf ein Filter gebracht und mit halbverdünnter Salzsäure gewaschen. Es ist dann noch unrein, indem es theils jene schwarze Verbindung, welche nicht durch Salzsäure verändert wird, theils unvollständig zersetztes Jodojodid enthält. Daher wird es auf dem Filter in siedendem Wasser gelöst, und die Lösung in sehr überschüssige drittelverdünnte Salzsäure einfiltrirt. Hierbei scheidet sich das Jodochlorid in reinem Zustande ab, indem die schwarze Verbindung auf dem Filter bleibt und sich jetzt als eine nur sehr geringe Menge zeigt.[1]) Das Jodochlorid wird mit halb-

[1]) Sie erscheint gleich nach ihrer Bildung (vor dem Zerreiben mit Salzsäure) als spiessförmige, ganz undurchsichtige Blätter. Anfangs hielt ich sie für ein Superjodid, aber ich habe kein Superjodid von Jodopurpureorhodium darstellen können; auch wird jene Verbindung gar nicht von schwefliger Säure angegriffen. In mehreren Darstellungen hatte ich einige Decigramme davon gesammelt. Sie enthält nur Rhodium und Jod und ist zweifellos Rhodiumjodid, Rh_2J_6.

0,1571 Grm. (bei 100° getr.) ergaben 0,0343 Grm. Rhodium = 21,8 Proc. (Rechn. 21,3). Ihre Bildung bei dieser Gelegenheit rührt sicherlich davon her, dass das gereinigte Chlorochlorid Spuren von einem Rhodiumchloriddoppelsalz, etwa $Cl_2 . [Rh_2, 10NH_3] . Cl_4$, Rh_2Cl_6 oder dergl. enthält (vergl. S. 447 unten). So versteht sich auch die Reinigung des Chlorochlorids durch Umkrystallisation aus oder nur Eindampfen mit

verdünnter Salzsäure, bis das Filtrat jodwasserstofffrei, dann säurefrei mit Weingeist gewaschen und an der Luft und schliesslich bei 100° getrocknet. So wurden aus obigen 9,4 Grm. rohem Jodojodid 6,2 Grm. reines Jodochlorid erhalten (Rechn. 6,55). Aus diesem Jodochlorid lassen sich nun mit Leichtigkeit andere Jodopurpureosalze darstellen (siehe hierüber weiter unten beim Jodochlorid), so auch das reine Jodojodid, nämlich beim Einfiltriren der Jodochloridlösung in Jodkalium oder Jodwasserstoffsäure, wo sich das Jodojodid als orangegelbes Krystallpulver sofort und in berechneter Menge abscheidet. Bei Anwendung von Jodwasserstoffsäure ist das Salz, nach Waschen mit verdünnter Jodwasserstoffsäure und schliesslich mit Weingeist, rein. Bei Anwendung von Jodkalium muss es aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden. Man kommt dann leichter zum Ziel bei einem etwas geänderten Verfahren. Man übersättigt nämlich die Lösung des Roseohydrats (vergl. oben) mit farbloser Jodwasserstoffsäure, dann wieder mit Ammon, und erhitzt mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Auch so entsteht Jodopurpureojodid, welches sich allmählich und nach Wegdampfen allen freien Ammoniaks fast vollständig, und zwar ohne Beimengung von Rhodiumjodid abscheidet. Nach Waschen mit kaltem Wasser, Trocknen und Pulverisiren wird das Salz aus siedendem Wasser umkrystallisirt und so in schönen, kleinen Krystallen etwa von der Farbe des dichromsauren Kalis erhalten. Sie sind nach folgender Beschreibung, welche ich der Freundlichkeit des Dr. H. Topsöe verdanke, mit der des Chlorochlorids vollständig isomorph.

„Krystallform rhombisch. $a:b:c = 0{,}979:1:1{,}545$.
Beobachtete Formen: (100). (101). (011). (120). (001).

Durch sehr langsames Abkühlen einer kochend gesättigten Lösung erhält man das Salz in gelbbraunen, nach der b-Axe lang gestreckten und zugleich häufig nach dem Pinakoïd (100) abgeplatteten Combinationen von den Formen (100). (101). (011), ausser welchen noch (120) und (001) —

Ammoniak, wo das nicht mit Ammoniak verbundene Rhodiumchlorid des Doppelsalzes sich mit Ammoniak verbindet und in Chlorochlorid übergeht.

die letztere Form jedoch nur als sehr schmale Abstumpfung der Kante (101 : $\bar{1}$01) — beobachtet werden. Die Krystalle sind hohl nnd zerfressen, und die etwas grösseren nicht einzeln, sondern durch paralleles Zusammenwachsen von mehreren Individuen gebildet. Die Flächen, selbst der kleinsten messbaren Krystalle eignen sich, ihres ausgezeichneten Glanzes ungeachtet, gar nicht für genaue Messungen, indem sie äusserst undeutliche und verschwommene Spiegelbilder geben.

Die an einem einzelnen Krystalle ausgeführten, ziemlich approximativen Messungen zeigen indessen die vollständige Isomorphie zwischen diesem und den analogen Salzen.

	Anzahl der Messungen.	Mittel.	Berechnet.
*100 : 101	2	32° 21′	
101 : $\bar{1}$01			115° 18′
100 : 001	2	89° 55′	90° 0′
011 : 0$\bar{1}$1	2	114° 8′	114° 11′
011 : 01$\bar{1}$	2	65° 41′	65° 49′
011 : 101	1	72° 53′	73° 6′
100 : 120	3	62° 56′	62° 56,5′
120 : $\bar{1}$20	1	54° 45′	54° 7′
120 : 101	1	66° 47′	67° 24′

Die Krystalle besitzen einen ausgezeichneten Durchgang parallel den Flächen des Domas (011).“

Das spec. Gewicht des Jodojodids fand ich in zwei Versuchen bei 14,8° und 16,2° zu 3,110 und 3,120 (das des Wassers bei 4° = 1), das mittlere Molecularvolum ist somit = 365,3.[1]) Das Salz verändert sich nicht bei mehrtägigem Verweilen bei 100°. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser mit schwach orangegelber Farbe, erheblich leichter in heissem, unlöslich in verdünnter Jodwasserstoffsäure und in Weingeist. Durch Kochen mit Wasser geht es nicht, mit Am-

[1]) Molecularvolum des Chlorochlorids = 283,8 bei 18,2° } Diff. 39,8
„ „ Bromobromids = 323,4 „ 17,5° }
„ „ Jodojodids = 365,3 „ 15,5° Diff. 41,9
Die Differenzen sind somit annähernd die gleichen.

moniak leichter, durch Kochen mit Natron sehr leicht in Roseosalz über, wobei sich die Lösung fast vollständig entfärbt.

Wird das fein gepulverte Salz mit Silberoxyd und Wasser zusammengerieben, so entsteht allerdings anfangs eine gelbe, alkalische Lösung, welche zweifellos Jodopurpureohydrat enthält; dieselbe entfärbt sich aber in Gegenwart von Silberoxyd sehr bald, so dass das Filtrat gewöhnlich Roseohydrat, ohne Spur von Purpureohydrat, enthält.

0,4181 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,0762 Grm. Rh.

0,2208 Grm. (desgl.) ergaben, nach Kochen mit Natron u. s. w., 0,2730 Grm. AgJ.

	Rechnung.		Gefunden.
$10\,NH_3$	170	14,94	—
$2\,Rh$	206	18,10	18,22
$6\,J$	762	66,96	66,82
$J_2.[Rh_2, 10NH_3].J_4$	1138	100,00	

Jodopurpureorhodiumchlorid, $J_2.[Rh_2, 10NH_3].Cl_4$.

Darstellungsweise s. oben. Das trockne Salz bildet ein tief chromgelbes Krystallpulver, aus vielerlei Aggregaten sehr kleiner, wahrscheinlich octaëdrischer Formen bestehend. Aus heissem Wasser lässt es sich leicht umkrystallisiren. Das lufttrockne Salz verliert bei 100° nur schwache Spuren hygroskopischen Wassers. Schon in kaltem Wasser löst das Salz sich verhältnissmässig leicht mit der Farbe einer kalt gesättigten Lösung von normalem chromsaurem Kali, jedoch ein klein wenig dunkler. In Salzsäure und Weingeist ist es unlöslich.

Die kalt gesättigte wässrige Lösung zeigt folgendes Verhalten gegen Reagentien:

Verdünnte Jodwasserstoff- oder Jodkaliumlösung fällt sogleich orangegelbes Jodid.

Verdünnte Bromwasserstoffsäure fällt das Jodobromid, heller als das Jodid, dunkler als das Chlorid.

Halbverdünnte Salzsäure fällt unverändertes Jodochlorid.

Verdünnte Salpetersäure in verhältnissmässig sehr

geringer Menge (ein einzelner Tropfen bringt Niederschlag hervor) giebt einen schön hellchromgelben Niederschlag von Jodonitrat.

Alle diese vier Niederschläge bestehen aus Aggregaten sehr kleiner Octaëder, und alle vier Fällungen sind sicherlich vollständig, jedoch so, dass zur vollständigen Fällung die Salpetersäure in geringster, dann, der Reihe nach, die Jodwasserstoff-, Bromwasserstoff- und Salzsäure in immer grösserer Menge zugesetzt werden muss.

Starke Fluorsiliciumwasserstoffsäure fällt nicht sogleich, aber beim Schütteln und Stehenlassen reichlichen glänzenden, hell chromgelben Niederschlag, nach 24 Stunden ist die Fällung annähernd vollständig. Unter dem Mikroskop gewöhnlich rectanguläre Tafeln, deren Ecken jedoch nicht selten von einem Doma von 106° und 74° abgeschnitten sind.

Wasserstoffplatinchlorid giebt sogleich reichlichen orangerothen krystallinischen Niederschlag, der unter dem Mikroskop allerdings die typische Form zeigt, jedoch gewöhnlich sehr unregelmässig ausgebildet.

Calciumplatinjodid fällt sogleich und vollständig schwarzen krystallinischen Niederschlag, dessen Formen, allerdings erst bei 500facher Vergrösserung deutlich erkennbar, vielfach an die typische Gestalt dieser Doppelsalze erinnern.

Natriumquecksilberchlorid erzeugt einen hellgelben Niederschlag, und zwar so reichlich, dass das Ganze gesteht. Unter dem Mikroskop Warzen überaus kleiner Nadeln.

Kaliumquecksilberjodid (wie S. 447 dargestellt) liefert einen prachtvoll diamantglänzenden, intensiv gelben Niederschlag von mehrere Millimeter breiten Blättern, die unter dem Mikroskop wesentlich als rhombische Tafeln von 85° und 95° erscheinen, jedoch häufig unregelmässig ausgebildet, geklüftet und zerrissen, somit ganz dem Salze entsprechend, das aus Chloropurpureokobalt-, -chrom- und -rhodiumsalzen durch Kaliumquecksilberjodid mit überschüssigem Jodkalium erhalten wird. Unter den hier angewandten Bedingungen entsteht in jenen Reihen ein Salz mit mehr Quecksilberjodid und in Nadeln krystallisirend. Und in der That verändert sich auch das obige blätterige Salz allmählich unter der

Flüssigkeit in ein orangerothes, das unter dem Mikroskop als Aggregat feiner Nadeln erscheint. Wird statt obiger Lösung von $KHgJ_3$ dieselbe mit ihrem gleichen Volum $^1/_4$ normaler Jodkaliumlösung angewandt, so bildet sich kein Quecksilberdoppelsalz, sondern nur Jodojodid fällt nieder.

Chromsaures Kali liefert beim Schütteln und nach kurzem Stehen ein schön hellchromgelbes Krystallpulver, unter dem Mikroskop als kleine rhombische Tafeln erscheinend.

Dichromsaures Kali giebt sofort einen orangerothen, deutlich krystallinischen Niederschlag, aus mikroskopischen, farrenkrautähnlichen Aggregaten mit wenigen und kurzen Aesten bestehend.

Unterschwefelsaures Natron erzeugt nicht sogleich einen Niederschlag, aber beim Stehen einen ausgezeichnet schön glänzend krystallinischen, gelben, welcher unter dem Mikroskop wesentlich als vier- und sechsseitige, gewöhnlich gerade abgeschnittene Prismen erscheint.

Oxalsaures Ammon fällt nicht die kalt gesättigte Lösung, auch nicht bei 24stündigem Stehen.

Die Reactionen, welche hier wegen der Beständigkeit der Jodopurpureorhodiumverbindungen weit sicherer und ausführlicher untersucht werden konnten, als bei den Jodochromsalzen [1]), entsprechen somit vollständig denen der Chloro- und Bromosalze dieser Reihen.

0,4997 Grm. Chlorochlorid (bei 100° getr.) lieferten 0,1335 Grm. Rh.

0,3343 Grm. (desgl.) ergaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,4516 Grm. Ag(Cl, J), welche in 0,3728 Grm. AgCl verwandelt wurden.

	Rechnung.		Gefunden.
2 J	254	32,91	32,71
$10\,NH_3$	170	22,02	—
2 Rh	206	26,68	26,72
4 Cl	142	18,39	18,50
$J_2 . [Rh_2, 10\,NH_3] . Cl_4$	772	100,00	

[1]) Dies. Journ. [2] 25, 91.

Jodopurpureorhodiumnitrat, $J_2.[Rh_2, 10NH_3].4NO_3$.

Wird leicht und fast genau in der berechneten Menge erhalten beim Einfiltriren der Lösung des Jodochlorids in halbverdünnte Salpetersäure, Waschen des chromgelben Niederschlags mit verdünnter Salpetersäure, bis das Filtrat chlorfrei, und dann säurefrei mit Weingeist. Aus 4 Grm. Jodochlorid werden unschwer 4,7 Grm. Jodonitrat erhalten (Rechn. 4,81). Aus heissem Wasser umkrystallisirt, bildet das Salz scharf ausgebildete kleine Octaëder, die jedoch kaum regulär sind. Ziemlich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich, unlöslich in verdünnter Salpetersäure und in Weingeist. Wasserfrei. Die heiss gesättigte Lösung liefert mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure sehr bald das charakteristische Jodo-Fluorsilicat, gewöhnlich in rectangulären Tafeln. Die kalt gesättigte Lösung wird sofort durch verdünnte Salpetersäure, sowie durch Jodkalium, sehr bald durch halbverdünnte Salzsäure, sofort durch Calciumplatinjodid gefällt; alle diese und mehrere andere Reactionen entsprechen völlig denen des Jodochlorids. Silbersalpeter fällt dagegen nicht. Beim Stehen erscheint allerdings eine schwache Opalisirung, welche beim Kochen zunimmt, aber selbst bei längerem Kochen und Schütteln keine Gestalt von Niederschlag annimmt, bevor man die Flüssigkeit durch etwas verdünnte Schwefelsäure ansäuert. Nach Kochen mit Natron, wo die gelbe Lösung farblos wird, giebt sie aber auf Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd und Salpetersäure sofort käsiges Jodsilber.

0,5333 Grm. (bei 100° getr.) lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,2834 Grm. AgJ.

	Rechnung.		Gefunden.
2 J	254	28,93	28,82

Jodopurpureorhodium-Siliciumfluorid,

$J_2.[Rh_2, 10NH_3].2SiF_6$.

Wird leicht erhalten beim Einfiltriren der lauwarmen Lösung des Jodochlorids in kalte, starke Fluorsiliciumwasserstoffsäure und wie die Bromoverbindung gereinigt. Stark glänzende, hell chromgelbe Blätter von der S. 473 beschrie-

benen Gestalt. Wasserfrei. Fast völlig unlöslich in kaltem Wasser. Geht mit kalter halbverdünnter Salzsäure leicht in Jodochlorid über.

0,3141 Grm. (bei 100° getr.) lieferten 0,0712 Grm. Rh, welches beim Behandeln mit Flusssäure sein Gewicht nicht änderte.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Rh	206	22,54	22,67

Jodopurpureorhodium-Platinjodid, $J_2.[Rh_2, 10NH_3].2PtJ_6$.

Scheidet sich bei Fällung des Jodochlorids oder des Jodonitrats oder des Jodojodids mit Calciumplatinjodid als schwarzer Niederschlag ab, der aus sehr kleinen Krystallaggregaten besteht (vergl. S. 473) und in Wasser oder Weingeist ganz unlöslich ist. Aus 1,50 Grm. Jodonitrat wurden sehr leicht 4,32 Grm. des Doppelsalzes erhalten (Rechn. 4,35). Das lufttrockne Salz verliert nur Spuren hygroskopischen Wassers bei 100°.

0,3137 Grm. (bei 100° getr.) ergaben 0,0733 Grm. Rh+Pt, woraus sich, wie S. 457 u. 468, sowohl der Rhodium- wie der Platingehalt berechnen lassen.

		Rechnung.		Gefunden.
2 Rh	206	8,10	8,24
2 Pt	390	15,33	15,14

Jodopurpureorhodiumsulfat.

a. Gewässertes normales, $J_2.[Rh_2, 10NH_3].2SO_4, 6H_2O$. — Beim Zusammenreiben von 3,6 Grm. reinem gefälltem Jodochlorid mit 10 Grm. conc. Schwefelsäure entweichen Ströme von Chlorwasserstoff und entsteht eine dünne pflasterähnliche, orangegelbe Masse. Nach dem Entweichen des Chlorwasserstoffs wird letztere in 40 Ccm. kalten Wassers fast klar gelöst. Die filtrirte Lösung scheidet auch bei mehrstündigem Stehen keine Krystalle (etwa von einem sauren Salze) ab, auch bei freiwilligem Verdunsten einer Probe auf der Glasplatte tritt keine Krystallbildung ein. Eine andere Probe mit einem Tropfen Weingeist versetzt scheidet sofort Krystalle ab. Versetzt man jetzt die Hauptflüssigkeit mit 1 Ccm. Weingeist (von 95% Tr.) und bringt die aus der

Probe abgeschiedenen Krystalle in die Flüssigkeit, so scheidet sich im Verlaufe von 24 Stunden eine reichliche Menge ziemlich grosser orangegelber Krystalle ab, welche mit Weingeist gespült werden, bis derselbe völlig neutral reagirt, und an der Luft zu trocknen sind. So erhält man das Salz a. Bei Zusatz von etwas mehr Weingeist zur Mutterlauge wird etwas mehr desselben Salzes (Analyse 2) gewonnen. — Verwittert nicht an der Luft, sondern neben Vitriolöl oder bei 100°, wo alles Wasser entweicht. Verwittert ebenfalls beim Kochen mit Wasser, welches ziemlich schwierig löst (mit neutraler Reaction). Die heiss gesättigte Lösung giebt sogleich einen Niederschlag mit Fluorsiliciumwasserstoffsäure in der gewöhnlichen Gestalt, die kalt gesättigte wird vollständig durch Jodkalium gefällt. Mit Jod in Jodkalium giebt die ursprünglich saure Lösung kein Perjodidsulfat, wie es mit dem Chlorosulfat der Fall ist (S. 458), sondern nur Jodojodid, offenbar wegen der Schwerlöslichkeit des letzteren Salzes in Jodkalium und Jodwasserstoffsäure.

0,4982 Grm. (an der Luft getr.) verloren bei 100° in 24 Stunden 0,0581 Grm. Wasser und ergaben 0,1104 Grm. Rh.

0,3027 Grm. (desgl.) verloren auf dieselbe Weise 0,0345 Grm. und lieferten, nach Kochen mit Natron u. s. w., 0,1519 Grm. AgJ.

b. Wasserfreies normales, $J_2.[Rh_2, 10NH_3].2SO_4$. — Die Mutterlauge von a wurde mit viel Weingeist gefällt, der gelbe Niederschlag mit Weingeist säurefrei gewaschen, in heissem Wasser gelöst und die warme Lösung mit etwas Weingeist versetzt. Beim Stehen scheiden sich dann diamantglänzende, orangegelbe Blätter ab von einem wasserfreien Salze, welches weder neben Vitriolöl noch bei 100° an Gewicht verlor, beim Erhitzen über der Lampe etwas decrepitirte, dessen Lösung aber die Reactionen des normalen Jodosulfats zeigte. Die Blätter waren quadratisch, oftmals mit abgeschnittenen Ecken. Das wasserfreie Chloropurpureokobaltsulfat krystallisirt in (möglicher Weise quadratischen) Octaëdern.[1])

0,3278 Grm. (bei 100°) ergaben 0,0815 Grm. Rhodium.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 18, 215.

a.	Rechnung.		Gefunden.		b.	Rechnung.		Gefunden.
2 J	254	27,31	—	27,09	2 J	254	30,90	—
10 NH_3	170	18,28	—	—	10 NH_3	170	20,68	—
2 Rh	206	22,15	22,16	—	2 Rh	206	25,06	24,80
2 SO_4	192	20,65	—	—	2 SO_4	192	23,36	—
6 H_2O	108	11,61	11,66	11,40				
	930	100,00				822	100,00	

Während somit die normalen Chlorosulfate von Kobalt, Chrom und Rhodium 4 H_2O enthalten, enthält das gewässerte Jodosulfat von Rhodium 6 H_2O, gleichwie das gewässerte normale Bromosulfat der Kobaltreihe.[1])

IV. Ueber die Dichlorotetrapyridinrhodiumsalze.

Um der Frage, ob die Ammoniakverbindungen der hexavalenten Metalldoppelatome als primär oder, was vor der Hand allerdings möglich wäre, als secundär oder sogar als tertiär aufzufassen seien[2]), etwas näher zu treten, habe ich versucht aus Pyridin und Rhodiumchlorid ähnliche Verbindungen darzustellen. Diese Versuche sollen weiter ausgeführt werden, aber ich kann doch jetzt schon eine solche Reihe Verbindungen beschreiben, welche, weil sie statt des Ammoniaks das tertiäre Pyridin enthalten, nur primär sein können. Sie bieten auch in anderen Beziehungen verschiedenes theoretisches Interesse dar, Betrachtungen hierüber werde ich aber lieber bis auf eine spätere Gelegenheit aufschieben.

Dichlorotetrapyridinrhodiumchlorid, $Cl_4.[Rh_2, 8C_5H_5N].Cl_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird Rhodiumzink (aus reinem Rhodium, durch Reduction von Chloropurpureorhodiumchlorid gewonnen, und chemisch reinem Zink, von Johnson, Matthey u. Co. bezogen, dargestellt) in Königswasser gelöst, die Lösung in dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand, um noch vorhandene Salpeter-

[1]) Dies. Journ. [2] **19**, 65.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] **25**, 430.

säure zu entfernen mit Salzsäure übergossen und wieder zur Trockne gebracht. Die Lösung des Rückstandes im Wasser, welche somit Zink- und Rhodiumchlorid enthält, wird mit etwa 20 Mol. Pyridin auf je 2 At. Rhodium auf einmal versetzt. Bei dieser Pyridinmenge bleibt die Lösung klar (bei weniger entsteht reichlicher Niederschlag) und anscheinend unverändert. Beim Erhitzen wird sie aber gelb und nach etwa zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade in einem mit einem Uhrglase bedeckten Kolben, scheidet sie beim Erkalten eine reichliche Menge gelber glänzender Prismen und Blätter des hier zu beschreibenden Salzes ab. Man versetzt mit etwa 1 Volumen conc. Salzsäure, wobei sich eine weitere Menge desselben (durch Analyse festgestellt) Salzes ausscheidet. Nach völligem Erkalten werden die Krystalle abfiltrirt, mit halbverdünnter Salzsäure, welche nicht löst, gewaschen, um salzsaures Pyridin und Chlorzink zu entfernen, dann einmal mit Wasser, um den grössten Theil der freien Salzsäure wegzuschaffen, und schliesslich aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirt. Beim ruhigen Erkalten gesteht die Lösung zu einem Magma von flachen, glänzenden, schön hellgelben, oft centimeterlangen Nadeln (unter dem Mikroskope dünne rhombische Tafeln von 64°). Dieselben werden auf einem Bunsen'schen Filter mit Bimsteinplatte von der Mutterlauge befreit, dann ein Paar Mal mit einer kalt gesättigten Lösung des Salzes gedeckt, mittelst trockner Luft trocken gesogen und schliesslich bei 100° getrocknet, wo sie ihren Glanz behalten. Aus 2,5 Grm. reinem Rhodium wurden 11,5, aus 2 Grm. Rhodium bei einem anderen Versuche 8,9 Grm. reines Salz erhalten, somit gegen 90 Proc. der berechneten Menge.

Beim Erhitzen schmilzt das Salz zu schwarzem Oele, das bei vorsichtigem Glühen weisses Rhodium hinterlässt, welch' letzteres jedoch für die Analyse in Wasserstoff und Kohlensäure geglüht werden muss. In kaltem Wasser löst sich das Salz ziemlich schwer, in Weingeist leicht, in Aether nicht, in kalter Salzsäure nicht, aus heisser, auch concentrirter, kann es unverändert umkrystallisirt werden.

0,3277 Grm. (bei 100° getr.) gaben 0,0639 Grm. Rh.

0,4865 Grm. (desgl.) lieferten 0,0950 Grm. Rh.

0,3490 Grm. (desgl.) gaben nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron 0,0685 Grm. Rh und 0,2853 Grm. AgCl.

0,4408 Grm. (desgl.) gaben 42 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 20° und 762 Mm. Druck.

	Rechnung.		Gefunden.		
40 C	480	45,67	—	—	—
40 H	40	3,81	—	—	—
8 N	112	10,66	—	10,88	—
2 Rh	206	19,60	19,50	19,53	19,57
6 Cl	213	20,26	—	—	20,22
$Cl_4.[Rh_2,8C_5H_5N].Cl_2$	1051	100,00			

Aus der kalt gesättigten wässrigen Lösung fällen verdünnte Salpeter-, Salz-, Bromwasserstoffsäure sowie Jodkalium sogleich das entspreshende Dichloronitrat u. s. w. Selbst ein einzelner Tropfen jener Reagentien bringt einen Niederschlag hervor. Sämmtliche Fällungen bilden hellgelbe, glänzende Nadeln. Bei dem Nitrat erscheinen dieselben unter dem Mikroskop gewöhnlich dünn, bei dem Chlorid und Bromid als dünne rhombische, bei dem Jodid als rhomboidale Tafeln. Auch verdünnte Schwefelsäure sowie Fluorsiliciumwasserstoffsäure geben nach einigem Stehen Fällungen von ganz ähnlicher Gestalt. Quecksilberchlorid fällt gelblichweiss, voluminös krystallinisch, gewöhnlich gesteht das Gemisch (unter dem Mikroskop stundenglasähnliche Gestalten, nur bei starker Vergrösserung erkennbar). Ferridcyankalium fällt reichlich, gelb, krystallinisch (unter dem Mikroskop vielerlei Aggregate dünner, fast quadratischer Tafeln); Wasserstoffplatinchlorid chamoisgelb (unter dem Mikroskop unregelmässig ausgebildete, vielfach verwachsene dünne Tafeln); Goldchlorid sehr reichlich, schwefelgelb, käsig (selbst bei 500facher Vergrösserung kaum krystallinisch); chromsaures Kali gelb, krystallinisch, unvollständig; dichromsaures Kali reichlich, orangegelb, selbst bei 500facher Vergrösserung nicht deutlich krystallinisch; dithionsaures Natron unvollständig, fast farblos, seidenglänzend (unter dem Mikroskop dünne rhombische Tafeln); Rhodankalium weiss, voluminös, kaum krystallinisch (verliert beim

Stehen bedeutend an Volum und bildet dann mikroskopische Nadeln).

Von besonderer Bedeutung in Bezug auf die Constitution dieser Salze ist das Verhalten des Chlorids gegen Silbersalze und Silberoxyd.

Beim Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd und verdünnter Salpetersäure scheiden sich in gelinder Wärme nur 2 At. Chlor als Chlorsilber ab, und selbst in der Hitze wenig mehr.

0,4507 Grm. Chlorid (bei 100° getr.) wurden in etwa 150 Ccm. Wasser gelöst, mit 8 Mol. $AgNO_3$ und mit verdünnter Salpetersäure versetzt und auf etwa 50° erwärmt; in der Kälte setzt sich der Niederschlag (ein Gemenge von Chlorsilber und dem Dichloronitrat) nur schlecht ab. Der Niederschlag, zuerst mit kaltem reinen, dann mit durch Salpetersäure schwach angesäuertem, zuletzt mit heissem reinem Wasser gewaschen, enthielt 0,1239 Grm. AgCl = 6,80 Proc. Chlor (2 At. = 6,77 Proc.).

0,3912 Grm. (desgl.) auf dieselbe Weise behandelt, nur wurde die Flüssigkeit mit dem Niederschlage vor dem Filtriren eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, lieferten 0,1188 Grm. AgCl = 7,51 Proc. Cl = 2,22 At.

Beim Zusammenreiben des Chlorids mit überschüssigem frisch gefälltem Silberoxyd und mit Wasser entsteht ein gelbes, stark alkalisches Filtrat, welches Dichlorotetrapyridinrhodiumhydrat enthält. Dasselbe zieht Kohlensäure aus der Luft an, treibt, schon in der Kälte, Ammoniak aus Ammoniaksalzen, fällt Magnesiahydrat aus Magnesiumsalzen u. s. w. Mit Säuren liefert es Dichlorotetrapyridinrhodiumsalze in deren gewöhnlicher Gestalt. Die Lösung des Hydrats verträgt kürzeres Erhitzen auf 100° ohne namhafte Zersetzung. Bei stundenlangem Erhitzen tritt allmählich geringe Zersetzung ein, durch schwachen Pyridingeruch erkennbar; der weit grössere Theil des Hydrats bleibt jedoch auch dann unzersetzt und liefert nach wie vor Dichlorotetrapyridinrhodiumsalze. Roseosalze darzustellen gelingt somit nicht. Wird dem Gemenge von Chlorsilber und Silberoxyd das letztere durch verdünnte Salpetersäure entzogen, so bleiben 2 Mol. AgCl auf je ein Mol. angewandten Chlorids.

1,0452 Grm. Chlorid (bei 100° getr.) gaben so 0,2899 Grm. AgCl = 6,86 Proc. Cl (2 At. Cl = 6,77).

0,9863 Grm. Chlorid (desgl.) lieferten auf dieselbe Weise 0,2708 Grm. AgCl = 2,02 Mol. Das alkalische Filtrat (die letzten, sehr verdünnten Waschwässer nicht mitgenommen) wurde 15 Minuten in siedendem Wasser erhitzt und dann wieder mit Silberoxyd behandelt. Nach Auflösen des Silberoxyds blieben aber nur Spuren von Chlorsilber. Das neue alkalische Filtrat wurde dann zwei Stunden im Wasserbade erhitzt, wo sich ein schwacher Pyridingeruch einstellte, und nach freiwilligem Erkalten wieder mit überschüssigem Silberoxyd längere Zeit geschüttelt. Nach Filtriren, Auswaschen und Auflösen des Silberoxyds in Salpetersäure blieben nach den beiden letzten Behandelungen im Ganzen 0,0542 Grm. AgCl = 0,42 Mol. auf je 1 Mol. ursprünglich angewandten Chlorids. Aus dem alkalischen Filtrat von der letzten Behandlung mit Silberoxyd wurde durch halbverdünnte Salpetersäure das Dichlornitrat gefällt und dasselbe nach einmaligem Waschen mit Wasser aus heissem Wasser umkrystallisirt. Von dem so dargestellten Salze ergaben

0,3549 Grm. (bei 100° getr.) nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w. 0,0661 Grm. Rh und 0,1914 Grm. AgCl = 18,63 Proc. Rh und 13,00 Proc. Cl (Rechn. 18,66 und 12,86 Proc.).

Das Chlorid löst sich in siedendem Natron unzersetzt und scheidet sich beim Uebersättigen mit Salzsäure unverändert wieder ab. Bei längerem Kochen mit Natron tritt jedoch tiefere Zersetzung, durch Pyridingeruch angezeigt, ein. Mit reichlichem Ammon auf dem Wasserbade erhitzt wird das Chlorid sehr schnell zersetzt: starker Pyridingeruch tritt hervor, während der Ammoniakgeruch verschwindet oder richtiger von dem Pyridingeruch verdeckt wird. Erhitzt man etwa eine Stunde mit reichlichem Ammon, übersättigt stark mit Salzsäure und erhitzt wieder, so scheidet sich Chloropurpureorhodiumchlorid in reichlicher Menge ab, durch alle Reactionen zu identificiren und vom gewöhnlichen Rhodiumgehalt (gef. 34,82 Proc.; Rechn. 34,97).

Mit conc. Schwefelsäure zusammengerieben verliert das Chlorid nur 2 At. Chlor als Chlorwasserstoff (vergl. unten).

Dichloronitrat, $Cl_4.[Rh_2, 8C_5H_5N].2NO_3$, wird leicht erhalten beim Einfiltriren der Lösung des Chlorids in halbverdünnte Salpetersäure. Der hellgelbe, krystallinische Niederschlag wird zuerst mit verdünnter Salpetersäure, um die Salzsäure, dann einmal mit Wasser gewaschen, um den

grössten Theil der Salpetersäure zu entfernen, aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt, auf Bunsen's Filter trocken gesogen, ein paar Mal mit kaltem Wasser gewaschen, trocken gesogen, neben Vitriolöl und schliesslich bei 100° getrocknet, wo das Salz den Glanz behält. Es enthält Salpetersäure, durch Schwefelsäure und Indigo leicht nachzuweisen. — Beim Erhitzen verhält es sich etwa wie das Chlorid, besonders zeigt es keine namhafte Feuerscheinung. Löst sich im Wasser schwieriger als das Chlorid, in Weingeist leicht, in halbverdünnter Salpetersäure nicht. Die wässrige Lösung reagirt völlig neutral und giebt wesentlich dieselben Reactionen wie das Chlorid, u. a. wird durch Salzsäure das Chlorid gefällt. Mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht keine Fällung, selbst nach Ansäuerung mit Salpetersäure und längerem Kochen erscheint nur eine kaum sichtbare Opalisirung.

0,3673 Grm. (bei 100° getr., wo die neben Vitriolöl getrocknete Substanz nur 0,29 Proc. verloren hatte) lieferten 0,0688 Grm. Rh.

0,4631 Grm. (desgl.) gaben nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w. 0,0868 Grm. Rh und 0,2420 Grm. AgCl.

0,3097 Grm. (desgl.) lieferten 35,0 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 19° und 766 Mm. Bar.

		Rechnung.		Gefunden.	
10 N	140	12,68	—	—	12,92
40 C	480	43,48	—	—	—
40 H	40	3,62	—	—	—
6 O	96	8,70	—	—	—
2 Rh	206	18,66	18,73	18,74	—
4 Cl	142	12,86	—	12,71	—
$Cl_4.[Rh_2,8C_5H_5N].2NO_3$	1104	100,00			

Dichlorobromid, $Cl_4.[Rh_2, 8C_5H_5N].Br_2$. Wird ganz wie das Nitrat dargestellt, nur mit Anwendung verdünnter Bromwasserstoffsäure. Dem Chlorid vollständig ähnlich, auch unter dem Mikroskop.

0,3741 Grm. (bei 100° getr.) gaben nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w. 0,0680 Grm. Rh und 0,3111 Grm. Ag(Cl, Br), welche in 0,2813 Grm. AgCl verwandelt wurden.

		Rechnung.	Gefunden.
$8C_5N_5N$	632	55,44	—
2 Rh	206	18,07	18,17
4 Cl	142	12,45	12,25
2 Br	160	14,04	14,32
$Cl_4.[Rh_2, 8C_5H_5N].Br_2$	1140	100,00	

Dichlorosulfat, $Cl_4.[Rh_2, 8C_5H_5N].SO_4$. — Wird aus der gesättigten wässrigen Chloridlösung mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden. — Reibt man 4 Grm. Chlorid mit 12 Grm. conc. Schwefelsäure zusammen, so löst sich unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung ersteres zum gelben Oel. Verdünnt man, nachdem die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört, mit etwa 75 Ccm. warmem Wasser, so löst sich der krystallinische Niederschlag, der sogleich nach Zusatz von Wasser entsteht, vollständig zur hellgelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem Magma von dünnen rhombischen, hellgelben, glänzenden Blättern gesteht. Dieselben werden trocken gesogen, ein Paar Mal mit eiskaltem Wasser gewaschen, aus möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisirt, und können nun durch Trockensaugen, Waschen mit wenig Wasser, und Pressen zwischen Papier fast, aber nicht vollständig von freier Säure befreit werden. Die wässerige Lösung — das Salz löst sich leichter als das Chlorid, so dass die Reinigung mit grossem Verlust verbunden ist — reagirt, obwohl ganz schwach, sauer, die Analyse zeigt jedoch, dass das Salz normal ist. Gegen Silbersalze verhält sich die Lösung wie die des Nitrats, sonst giebt sie dieselben Reactionen wie die des Chlorids.

0,8394 Grm. (bei 100° getr.) gaben nach Schmelzen mit 7 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. Salpeter 0,1604 Grm. Rh. Der wässerige Auszug wurde zu 500 Ccm. aufgefüllt. 300 Ccm. lieferten 0,2628 Grm. AgCl, 200 Ccm. ergaben, nach gehöriger Behandlung, 0,0758 Grm. $BaSO_4$.

	Rechnung.		Gefunden.
2 Rh	206	19,15	19,11
4 Cl	142	13,11	12,94
SO_3	80	7,44	7,98

Dichlorotetrapyridinrhodium-Platinchlorid, $Cl_4.[Rh_2, 8C_5H_5N].PtCl_6$. Beim Einfiltriren der gesättig-

ten Chloridlösung in überschüssiges Natriumplatinchlorid entsteht sofort ein seidenglänzender, chamoisgefärbter Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus sehr kleinen, gewöhnlich unregelmässig ausgebildeten und oftmals vielfach verwachsenen Tafeln bestehend zeigt. Das Salz wird zuerst mit kaltem Wasser, worin es sehr schwer löslich, dann mit Weingeist, worin es fast ganz unlöslich ist, gewaschen und zuerst an der Luft, dann bei 100° getrocknet, wo es seinen Glanz behält. Schmilzt beim Erhitzen, so das beim Glühen des Salzes für sich viel Vorsicht nöthig ist. Kalte verdünnte Salzsäure scheint nicht anzugreifen, kochende löst dagegen; beim Erkalten scheidet sich dann das Dichlorochlorid in bekannter Gestalt ab, während Wasserstoffplatinchlorid gelöst bleibt.

0,2972 Grm. (bei 100° getr.) gaben 0,0863 Grm. Rh + Pt.

0,4834 Grm. (desgl.) lieferten nach Schmelzen mit kohlensaurem Natron u. s. w. 0,1403 Grm. Rh + Pt und 0,5015 Grm. AgCl.

	Rechnung.		Gefunden.	
$8\,C_5H_5N$	632	45,53	—	—
2 Rh	206	14,84	14,77	14,78
Pt	195	14,05	14,26	14,25
10 Cl	355	25,58	—	25,64
$Cl_4.[Rh_2, 8C_5H_5N].PtCl_6$	1388	100,00		

Aus dem übereinstimmenden Verhalten des Dichlorotetrapyridinrhodiumchlorids gegen Silbersalze, Silberoxyd und Wasser, verdünnte Salpeter- und Bromwasserstoffsäure, conc. Schwefelsäure und schliesslich Natriumplatinchlorid folgt somit zweifellos eine Constitution, die durch die Formel

$$Cl_4.Rh_2.\begin{matrix}C_5H_5N.C_5H_5N.C_5H_5N.C_5H_5N.Cl\\C_5H_5N.C_5H_5N.C_5H_5N.C_5H_5N.Cl\end{matrix}$$

verdeutlicht werden kann. Hier, wo von einer secundären oder tertiären Verbindung keine Rede sein kann, haben wir folglich ein unzweideutiges Beispiel von der normalen Homologie des pentavalenten Stickstoffs in demselben Sinne wie wir bei dem tetravalenten Kohlenstoff solche Verbindungen normal homolog nennen, die sich aus den normalen Paraffinen durch identische Substitution ableiten. Wie wir aber beim Kohlenstoff auch von modificirter Homologie

sprechen — oder wie sie Kolbe Isologie genannt hat — z. B. zwischen Aethylalkohol und den Carbinolen, so ist es allerdings auch möglich, dass bei den Metallammoniakverbindungen eine solche Isologie vorkommt, welcher dann secundäre und tertiäre Verbindungen entsprechen würden. Wie wir aber, um secundäre und tertiäre Kohlenstoffverbindungen anzunehmen, besondere Beweise verlangen, so kommt hier, wo noch gar kein Beispiel einer solchen Stickstoffverbindung vorliegt — die Hydrazine sind in diesem Zusammenhange nicht beweiskräftig — das onus probandi denjenigen zu, welche eine solche Constitution für die Metallammoniakverbindungen behaupten wollen.

V. Vorläufige Versuche über das Atomgewicht des Rhodiums.

Schon 1814 hatte Berzelius[1]) versucht mittelst einer kleinen, von Wollaston übersandten Menge Rhodiums das Atomgewicht dieses Metalls zu bestimmen, der Versuch war aber, wie er selbst[2]) später erläutert, als auf unrichtigen Voraussetzungen fussend, mislungen. 1825 versuchte Th. Thomson[3]) durch Analyse des von Wollaston bereiteten Natriumrhodiumchlorids das Atomgewicht des Rhodiums festzustellen. Er fand im Salze 19,1 Proc. Rhodium und 31,44 Proc. Wasser. Durch die sicherste Berechnungsweise, aus dem wasserfreien Salz und dem gefundenen Rhodium, ergiebt sich hieraus Rh = 110,9. Dagegen musste Thomson's Versuch, das Rhodiumoxydhydrat aus dem Salze mittelst Ammon abzuscheiden, zu trocknen und als wasserfreies Oxyd zu wägen, nothwendig scheitern; indessen ist es eben die so erhaltene Zahl, bei welcher Thomson sich beruhigt. 1828 endlich bestimmte Berzelius[4]) die Zahl mit grosser Annäherung

[1]) Thomson's Ann. of philos. 3; Schw. 22, 317.
[2]) K. Vetensk. Akad. Handl. 1828, S. 36.
[3]) An attempt to etablish the first principles of chemistry. London 1825, 1, 460.
[4]) K. Vetensk. Acad. Handl. 1828, S. 21—22.

richtig durch die Analyse des Kaliumrhodiumchlorids, $4KCl, Rh_2Cl_6$. Von diesem, in Chlor geglühten wasserfreien Salze führte er zwei Analysen aus:

3,146 Grm. verloren beim Erhitzen in Wasserstoff 0,930 Grm. Chlor und liessen ein Gemenge von Rhodium und Chlorkalium zurück, in welchem nach Auswaschen des Chlorkaliums 0,912 Grm. Rhodium gefunden wurden.

1,3 Grm. verloren auf dieselbe Weise 0,3655 Grm. Chlor und lieferten 0,358 Grm. Rhodium.

In der letzteren Angabe findet sich nun ein offenbarer Druckfehler, nämlich 1,3, welche Zahl auch in die deutsche Originalausgabe der Abhandlung[1]) übergegangen ist. Hier stehen ausserdem 0,3635 Grm. Chlor, während die schwedische Abhandlung 0,3655 hat. Da Berzelius aber zugleich die Procentzahlen anführt, findet man durch Rechnung, dass die Zahl 0,36?5 die richtige ist, und dass es statt 1,3 Grm. Substanz 1,2365 heissen soll.

Aus der ersteren Analyse berechnet sich nun (mit Clarke's Atomgewichten O = 16, Cl = 35,451, K = 39,109) 1) aus dem angewandten Salz und dem gefundenen Rhodium Rh = 104,29; 2) aus dem ausgetriebenen Chlor und dem gefundenen Rhodium Rh = 104,29.

Aus der zweiten Analyse berechnet sich auf dieselbe Weise 1) Rh = 104,11 2) Rh = 104,74. Im Mittel somit Rh = 104,36.

In seinen zahlreichen Analysen von Rhodiumsalzen setzt Claus Rh = 104,4, ohne jedoch Versuche mit dem Ziel, das Atomgewicht zu bestimmen, angestellt zu haben.

Schon oben habe ich hervorgehoben, dass das Chloropurpureorhodiumchlorid und die entsprechende Bromverbindung durch ihre ungemeine Beständigkeit gegen Reagentien sich mit grosser Garantie für Reinheit darstellen lassen. Weil ihr Rhodiumgehalt nun auch mit grosser Schärfe durch einfaches Glühen zuerst an der Luft, dann in Wasserstoff und Kohlensäure gefunden werden kann, und weil sie ausser Rhodium nur Elemente halten, deren Atomgewichte zu den am sichersten festgestellten gehören, so habe ich versucht, durch Analyse jener Salze vorläufig das Rhodiumatom zu bestimmen, um so mehr als Bunsen[2]) Zweifel ausgesprochen

[1]) Pogg. Ann. **13**, 441.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **146**, 266.

hat, ob das bisher für reines Rhodium gehaltene Metall nicht noch erhebliche Mengen Iridium enthalten hat.

1) 3,5180 Grm. Chlorochlorid (gefällt; bei 100° 24 Stunden getr.) ergaben 1,2310 Grm. Rh = 34,99 Proc. Das Salz wurde aus Rhodium von Analysen verschiedener Chloropurpureorhodiumsalze durch Schmelzen mit chemisch reinem Zink u. s. w. dargestellt.

2) 2,1507 Grm. (desgl.) gaben 0,7511 Grm. Rhodium = 34,95 Proc. Zur Darstellung des Chlorochlorids wurde das Rhodium von (1) bei Behandlung mit Chlorbarium und Chlor nach Bunsen[1]) in Bariumrhodiumchlorid übergeführt, dasselbe genau nach Bunsen's Verfahren zuerst in schwefligsaures, dann in schwefelsaures Rhodiumoxydnatron verwandelt. Letzteres wurde stark geglüht, das schwefelsaure Natron mit siedendem Wasser ausgezogen, das rückständige Rhodium und Rhodiumoxyd in Wasserstoff nnd Kohlensäure geglüht, dann mit chemisch reinem Zink geschmolzen u. s. w.

3) Etwa 3 Grm. reines gefälltes Chlorochlorid wurden mit halbverdünnter Salzsäure erwärmt, zu dem Gemisch in Antheilen 8 Grm. reines Kaliumchlorat gesetzt und das Ganze erhitzt, bis aller Chlorgeruch verschwunden. Nach dem Erkalten, Decantation der obenstehenden Flüssigkeit und Waschen mit halbverdünnter Salzsäure wurde das Salz bis auf ein paar Mgrm. wieder erhalten. Jetzt wurde das Salz in kochendem ammoniakalischem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirte etwa ein Drittel. Dieses Salz wurde in Wasser gelöst und durch Einfiltriren in Salzsäure gefällt. Dasselbe wurde unter (a) analysirt. Die Mutterlauge von den Krystallen wurde unmittelbar durch Kochen mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst und durch Einfiltriren in Salzsäure wieder abgeschieden. Letzteres Salz wurde unter (b) analysirt.

a. 0,9091 Grm. (24 Stunden bei 100° getr.) gaben 0,3182 Grm. Rh = 35,00 Proc.

b. 1,9889 Grm. (desgl.) lieferten 0,6960 Grm. Rh = 34,99 Proc.

Das Mittel von diesen vier Versuchen, 34,985, giebt (mit Clarke's Atomgewichten H = 1,0023, N = 14,029, Cl = 35,451) Rh = 103,06 (Max. 103,14, Min. 102,92).

4) Reines, zweimal mit Bromwasserstoffsäure gefälltes Bromobromid wurde mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure und auf je 1 Grm. Salz etwa 15 Grm. chlorfreiem Brom erhitzt, bis alles freies Brom verschwunden war. Nach Verdünnen, Filtriren, Auswaschen mit Weingeist und Trocknen zuerst neben Vitriolöl, dann bei 100° hatten etwa 1,3 Grm. Salz bei dieser Behandlung nur 2 Mgrm. an Gewicht verloren. Von dem so behandelten Salze lieferten

[1]) Ann. Chem. Pharm. 146, 276.

1,2736 Grm. (24 Stdn. bei 100° getr.) 0,3065 Grm. Rh. Hieraus folgt mit Clarke's oben genannten Zahlen und mit Br = 79,951 : Rh = 103,01.

Bei allen diesen Versuchen wurde das gewogene Salz in einer gewogenen Menge Filtrirpapier eingewickelt, um Verlust durch Verstäubung vorzubeugen. Das Filtrirpapier hinterliess auf je 100 Mgrm. 0,15 Mgrm. Asche. Diese Aschenmengen sind bei den obigen Versuchen in Abzug gebracht.

5) 1,2675 Grm. Bromobromid (zweimal gefälltes, dann umkrystallisirtes Salz, wieder gefällt, mit Weingeist gewaschen und bei 100° 24 Stunden getrocknet) lieferten nach Kochen mit 15 Ccm. normalem Natron, dann Neutralisiren mit 15 Ccm. normaler Salpetersäure, Verdünnen, Zusetzen von Silbersalpeter, Uebersättigen mit Salpetersäure, Stehen, sehr sorgfältigem Auswaschen mit kaltem und erst zuletzt mit heissem Wasser 1,6683 Grm. Bromsilber, indem die Filterasche mit der geringen, an dem Filter haftenden Menge Bromsilber (etwa 3 Mgrm.) in Chlor geglüht und aus dem gebildeten Chlorsilber das ursprüngliche Bromsilber berechnet wurde.

Aus dem angewandten Salz und dem gefundenen Bromsilber berechnet sich (mit Silber = 107,923) Rh = 103,18; aus dem in (5) gefundenen Bromsilber und dem in (4) erhaltenen Rhodium berechnet sich Rh = 103,05.

Durch diese übereinstimmenden Versuche glaube ich sicher annehmen zu dürfen, dass die Zahl 103 für das Rhodiumatom der Wahrheit sehr nahe kommt, um so mehr als die zahlreichen, in den früheren Abschnitten angeführten Analysen damit überraschend gut stimmen. Indessen wird die Untersuchung auch über diesen Punkt fortgesetzt.

Bevor ich diese erste Abtheilung meiner Studien über die Rhodiumammoniakverbindungen abschliesse, ist es mir eine angenehme Pflicht der Direction des Carlsbergfonds meinen Dank abzustatten für die Liberalität, mit welcher Sie mich in den Stand gesetzt hat, die Untersuchung so eingehend ausführen zu können.

Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt in Kopenhagen, den 5. Mai 1883.

Was ist Isatin?

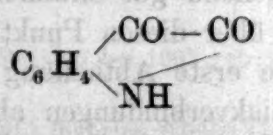
von

H. Kolbe.

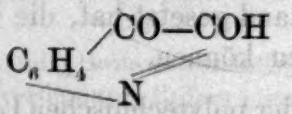
Was ist Isatin? Zu welcher Körperklasse gehört dasselbe, welche sind seine näheren Bestandtheile, welche Functionen haben diese in der Verbindung, und wie haben wir uns dieselben zum Molekül: Isatin vereinigt zu denken?

Auf diese Fragen ist noch immer keine verständliche, befriedigende Antwort gegeben.

Die sehr bemerkenswerthe Bildungsweise des Isatins aus Isatinsäure durch Abspaltung von Wasser, von welcher man hoffen durfte, dass sie über die Constitution des Isatins Aufschluss geben werde, zumal nachdem erkannt war, dass die Isatinsäure nichts anderes, als Amidobenzoylcarbonsäure ist, hat bei den Strukturchemikern keinen fruchttragenden Boden gefunden. Baeyer, welchem der Gegenstand am nächsten lag, hat weiter Nichts darüber zu sagen gewusst, als das grosse, gelassen ausgesprochene, von ihm selbst nicht begriffene Wort: „Das Isatin ist ein inneres Anhydrid“; er hat diesen Ausspruch dann noch mit einem Formelbilde decorirt, welches so aussieht:



Dieses Bild hat hernach einem anderen[1]) weichen müssen, welches einen Strich mehr besitzt, von folgender Gestalt:



Warten wir noch ein Weilchen, und Baeyer wird vielleicht finden, dass das Bild ein paar Striche zu viel hat.

Man wird mir nicht zumuthen, dass ich von diesen Formelspielereien weiter Notiz nehme, indem ich mich hier der

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1882, S. 2100.

Aufgabe unterziehe, von meinem Standpunkte aus, von dem Boden exact wissenschaftlicher Principien, über die chemische Constitution des Isatins und verwandter Verbindungen eine Hypothese auszusprechen, und zwar in Worte zu kleiden, weiterhin auch diese Vorstellungen durch Formeln und Gleichungen zu veranschaulichen.

Ich fasse das Ergebniss meiner Speculation über die Constitution des Isatins in den Worten zusammen:

„Isatin ist Stickstoffbenzoyl-Formyl,"

d. h. es ist eine Verbindung von Formyl mit Benzoyl, welches letztere eins seiner Wasserstoffatome durch ein Atom einwerthigen Stickstoffs[1]) ersetzt enthält; ich gebe dieser Vorstellung durch folgende Formel symbolischen Ausdruck:

$$\text{Isatin} = \left(C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ N \end{matrix} \right\} CO\right).COH \quad \text{(Stickstoffbenzoyl-Formyl).}$$

Ich stelle mir vor, dass, wenn Isatinsäurehydrat in Wasser und Isatin zerfällt, die zwei Wasserstoffatome des Amids es sind, welche mit dem Hydroxylsauerstoffatom des Carboxyls sich zu Wasser vereinigen, und dass dadurch das Carboxyl zu Formyl wird, was folgende Gleichung veranschaulichen mag:

$$\underbrace{C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right\} CO.COOH}_{\text{Amidobenzoylcarbonsäure (Isatinsäure)}} - H_2O = \underbrace{C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ N \end{matrix} \right\} CO.COH.}_{\text{Stickstoffbenzoyl-Formyl (Isatin)}}$$

Der umgekehrte Process geht von Statten, wenn Isatin unter dem Einflusse starker Basen wieder zu Isatinsäure wird. Das Stickstoffatom nimmt dann wieder zwei Atome Wasserstoff auf, bildet damit Amid, und aus dem Formyl, welches sich mit dem Sauerstoff des Wassers vereinigt, wird wieder Carboxyl.

Aehnliche Beziehungen walten ob zwischen Cumarin und Cumarsäure und zwischen noch anderen Verbindungen.

---

[1]) Ich weiss, Kekulé's Dogma von der constanten Valenz spukt noch immer in manchen Köpfen, und hat sich darin so festgesetzt, dass die Annahme einwerthigen Stickstoffs schwer Eingang finden wird.

Es wird viel von der ketonartigen (!) Natur des Isatins geredet, und man hat die Aehnlichkeit mit den Ketonen hauptsächlich darin gefunden, dass das Isatin sich, wie Ketone, mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen vereinigen. Diese Fähigkeit widerspricht meines Erachtens nicht der Ansicht, dass das Isatin eine Formylverbindung sei. Haben doch die Formylverbindungen, und speciell die Aldehyde, jene Eigenschaft in noch höherem Maasse, als die Ketone!

Wenn Isatin durch Erhitzen mit Fünffach-Chlorphosphor zu Isatinchlorid wird, so tritt Chlor an die Stelle von Sauerstoff und Wasserstoff des Formyls. Es entsteht aber kein wirkliches Substitutionsprodukt des Formyls, sondern ein neuer Atomcomplex, das dreiwerthige, gechlorte Methin: $\overset{\text{III}}{C}Cl$, welches, in Verbindung mit dem unverändert gebliebenen Stickstoffbenzoyl, das zweiwerthige Radical: Stickstoffbenzoyl-Chlormethin erzeugt, wovon zwei Atome, sich absättigend, das Molekül Isatinchlorid geben.

$$\text{Isatinchlorid} = \left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CCl\right)''.\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CCl\right)''$$

Dadurch, dass in dem Molekül Isatinchlorid die zwei Atome Chlor gegen Wasserstoff ausgetauscht werden, entsteht das Molekül von Stickstoffbenzoyl-Methin, d. i.

Indigblau.

$$\text{Indigblau} = \left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CH\right)''.\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CH\right)''.$$

Die Oxydation des Indigblaus zu Isatin erklärt sich durch die Annahme, dass das Methin des ersteren aus dem betreffenden Oxydationsmittel Sauerstoff aufnimmt und damit Formyl erzeugt, welches mit dem unverändert gebliebenen Stickstoffbenzoyl das Isatin giebt, was folgende Gleichung ausspricht:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CH\right)''\\\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CH\right)''\end{matrix}\right\}}_{\text{Indigblau}} + 2O = \underbrace{2\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.COH\right)}_{\text{Isatin}}.$$

Die Umwandlung des Indigblaus (resp. Isatins) durch Erhitzen mit Kalihydrat in Anthranilsäure, und dann weiter zu Anilin, wird durch folgende Gleichung interpretirt:

$$\underbrace{C_6\begin{Bmatrix}H_4\\N\end{Bmatrix}CO.CH}_{1/2\text{ Mol. Indigblau}} + 3KOH + H_2O = \underbrace{C_6\begin{Bmatrix}H_4\\H_2N\end{Bmatrix}COOK}_{\text{Amidobenzoësäure}} + CO\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix} + 4H.$$

Ich stelle mir vor, dass bei diesem Process zugleich eine moleculare Umsetzung der beiden Bestandtheile der Amidobenzoësäure, des Amids und Carboxyls, in dem Sinne von Statten geht, dass aus jener Amidobenzoësäure die isomere Verbindung: carboxylirtes Anilin, Anthranilsäure, wird, im Sinne der Gleichung.

$$\underbrace{C_6\begin{Bmatrix}H_4\\H_2N\end{Bmatrix}COOH}_{\text{Amidobenzoësäure}} - \underbrace{C_6\begin{Bmatrix}H_4\\COOH\end{Bmatrix}H_2N}_{\begin{matrix}\text{Anthranilsäure}\\\text{(carboxylirtes Anilin)}\end{matrix}}.$$

Bei jener Umwandlung des Indigblaus durch Kalihydrat in Amidobenzoësäure assimilirt das Stickstoffatom des Stickstoffphenyls von den disponiblen Wasserstoffatomen zwei, um damit Amidophenyl zu bilden; aus dem Carbonyl wird, durch Hinzutreten von Hydroxyl, Carboxyl, und das Methin wird der Art zerstört, dass kohlensaures Kali und Wasserstoffgas resultiren.

Die von Baeyer unlängst beschriebenen[1]) Substitutionsprodukte des Isatins, welche Brom, Alkoholradicale und Acetyl enthalten, stehen mit meiner Ansicht von der Constitution des Isatins in völligem Einklange, nur gebe ich ihnen eine andere Deutung wie Baeyer. Ich komme in einem meiner nächsten kritischen Gänge darauf zurück.

Die Beziehungen des Isatins zu den drei, durch successive Reductionsprocesse daraus hervorgehenden Produkten, dem sog. Dioxindol, Oxindol und Indol gestalten sich ausser-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1882, S. 2093 ff.

ordentlich einfach, und sind leicht interpretirt, wenn man von der Hypothese ausgeht, dass das Isatin die Formylverbindung von Stickstoffbenzoyl ist, und wenn man die Beziehungen des Benzoyls zum Benzyl (dem phenylirten Methyl) würdigt, welche sich in den zwei Formeln aussprechen:

C_6H_5CO Benzoyl; $C_6H_5CH_2$ Benzyl.

Zwischen dem Stickstoffbenzoyl-Formyl: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.COH$

und dem Stickstoffbenzyl-Formyl: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CH_2.COH$,

dem sogen. Oxindol, steht in der Mitte das Dioxindol, d. h. Stickstoffbenzyl-Formyl, welches eins der beiden Wasserstoffatome in dem Gliede: CH_2 durch ein Atom Hydroxyl substituirt enthält, oder, wenn man will, das Stickstoffbenzoyl-Formyl, dessen Carbonyl-Sauerstoff durch die zwei einwerthigen Radicale: ein Atom Wasserstoff und ein Atom Hydroxyl, substituirt ist, wie die Formel: $C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}C(H,OH).COH$ ausdrückt.

Demnach fasse ich das Isatin, Dioxindol und Oxindol als analog constituirte Formylverbindungen auf, und drücke ihre rationelle Zusammensetzung durch folgende Formeln aus:

Isatin	$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.COH$	Stickstoffbenzoyl-Formyl.
Dioxindol	$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}C(H,OH).COH$	Stickstoffoxybenzyl-Formyl.
Oxindol	$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CH_2.COH$	Stickstoffbenzyl-Formyl.

Das Indol, welches keinen Sauerstoff enthält, und aus dem Oxindol durch Destillation mit Zinkstaub hervorgeht, betrachte ich als Verbindung des Stickstoffbenzyls mit dem einwerthigen Radical: CH, in welchem der zweiwerthige Kohlenstoff fungirt, was die Formel: $\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CH_2\right)'.(\overset{II}{C}H)'$ ausdrückt.

Folgende Zusammenstellung obiger Bezeichnungen und Formeln, welche ich als Ausdrücke meiner Ansichten über die chemische Constitution des Isatins und nahe verwandter Verbindungen gewählt habe, ist bestimmt, den Ueberblick zu erleichtern.

Indol:	$\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CH_2\right)'.\overset{II}{(CH)'}$	
Oxindol:	$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CH_2.COH$	Stickstoffbenzyl-Formyl.
Dioxindol:	$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}C(H,OH).COH$	Stickstoffoxybenzyl-Formyl.
Isatin:	$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.COH$	Stickstoffbenzoyl-Formyl.
Isatinsäure:	$C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}CO.COOH$	Amidobenzoyl-Carbonsäure.
Isatinchlorid:	$\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CCl\right)''$ $\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CCl\right)''$	Molekül von Stickstoffbenzoyl-Chlormethin.
Indigblau:	$\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CH\right)''$ $\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO.CH\right)''$	Molekül von Stickstoffbenzoyl-Methin.

Ueber die Constitution des Indigweiss wage ich zur Zeit eine Hypothese nicht auszusprechen.

Nachschrift. — Nachdem Vorstehendes abgesetzt war, und als Prof. v. Meyer die Revision davon gelesen hatte, theilte derselbe mir mit, dass er in dem noch unedirten Schlusshefte des zweiten Bandes seines ausführlichen Lehr- und Handbuches der organischen Chemie eine andere Ansicht über die Constitution des Isatins in den Vordergrund gestellt habe, über welche ich mit seiner Einwilligung hier kurz berichte.

v. Meyer theilt nicht meine Ansicht, dass, wenn beim Uebergange der unbeständigen Amidobenzoyl-Carbonsäure in Isatin das Amid der ersteren seinen Wasserstoff an ein Sauerstoffatom des Carboxyls abgiebt, um damit Wasser zu bilden, der Stickstoff damit zu einem einwerthigen Elemente wird, und als solches die Stelle des vorher durch Amid vertretenen Wasserstoffatoms im Phenylradical einnimmt, was die Gleichung ausdrückt:

$$\underbrace{\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right\}CO\right)'COOH}_{\text{Amidobenzoylcarbonsäure}} - H_2O = \underbrace{\left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\N\end{matrix}\right\}CO\right)'COH}_{\text{Stickstoffbenzoyl-Formyl}},$$

sondern dass der Stickstoff fortfahre, im Isatin als dreiwerthiges Element zu fungiren.

Derselbe ist der Meinung, dass es der Sauerstoff des Carbonyls der Isatinsäure sei, welcher sich bei der Bildung des Isatins mit den zwei Wasserstoffatomen des Amids verbinde, und dass Isatin nicht als eine Formylverbindung, wie ich dasselbe interpretirt habe, sondern als Repräsentant einer neuen Classe von Alkoholen aufzufassen sei.

Derselbe ist weiterhin der Ansicht, dass, wie beim Uebergange einer Carbonsäure in den zugehörenden Alkohol das Sauerstoffatom des Carbonyls sich gegen zwei Atome Wasserstoff austauscht, so im vorliegenden Falle der seines Wasserstoffs beraubte dreiwerthige Stickstoff des Amids mit zwei seiner Affinitäten das eliminirte Sauerstoffatom ersetzt, mit der dritten Affinität aber die Stelle des einwerthigen Amids einnimmt, dass hier also das dreiwerthige Stickstoffatom als Copula fungirt, ähnlich wie das zweiwerthige Sauerstoffatom im Aethylenoxyd: $CH_2.O.CH_2$ zur Hälfte dem einen, zur Hälfte dem anderen Methylen angehört. Beide Fälle unterscheiden sich insofern, als im Aethylenoxyd ein zweiwerthiges, im Isatin ein dreiwerthiges Element die Copula bildet.

Denkt man sich im Aethylenoxyd dessen Sauerstoffatom durch zwei Wasserstoffatome ersetzt, so resultirt das Molekül Methyl: $CH_2.O.CH_2 - O + H_2 = CH_3.CH_3$.

Wenn es gelingt, in gleicher Weise das Stickstoffatom des Isatins durch drei Atome Wasserstoff zu ersetzen, so wird voraussichtlich zunächst der Alkohol der Benzoylcarbonsäure und hieraus durch weitere Substitution der Benzylalkohol hervorgehen. Folgende Formeln sollen die Beziehungen der genannten Verbindungen veranschaulichen:

Benzylcarbonsäure	$(CH_2 . C_6 H_5)' COOH$
Benzoylcarbonsäure	$(CO . C_6 H_5)' COOH$
Amidobenzoylcarbonsäure (Isatinsäure)	$\left(CO . C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix} \right\}\right)' COOH$
Stickstoffbenzoylcarbinol (Isatin)	$CO . C_6 H_4, \overset{III}{N}, COH$
Stickstoffbenzylcarbinol (Oxindol)	$CH_2 . C_6 H_4, \overset{III}{N}, COH.$

Die obige Auffassung von der Constitution des Isatins wird leichter verständlich, wenn man an Stelle des Symbols N für den dreiwerthigen Stickstoff die drei kleinen Buchstaben: n n n in die Formel stellt, von denen jeder ein drittel Atom Stickstoff repräsentirt. Die Formel für die Zusammensetzung des Isatins gewinnt dann folgende Gestalt:

Benzoyl-Stickstoff-Carbinol (Isatin)	$\left(CO . C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ n \end{matrix} \right\}\right)' . n_2 . COH.$

Wenn diese letztere Hypothese über die Constitution des Isatins die richtige ist, was experimentell unschwer zu eruiren sein wird — und ich verkenne nicht, dass sie vor derjenigen Vorzüge hat, welche ich selbst oben darüber ausgesprochen habe —, so ist uns damit der Ausblick auf eine neue Classe substituirter Alkohole eröffnet, deren Untersuchung reiche Früchte verspricht.

(Fortsetzung im nächsten Hefte, Bd. 28.)

Zur Darstellung von „symmetrischem" Diphenylharnstoff und von Triphenylguanidin;

von

W. Hentschel.

Die in diesem Journal Bd. 27, S. 39 veröffentlichte Einwirkung von Natriumäthylat auf Diphenylcarbonat, veranlasste mich, auch das Verhalten des Natriumäthylats gegen symmetrischen Diphenylharnstoff zu untersuchen.

Verliefen die Umsetzungen in beiden Fällen analog, so war eine Ueberführung des Diphenylharnstoffs in Amidobenzoësäure zu erwarten; es würde hier einer der interessanten Fälle vorliegen, in welchen das Imid ein dem Sauerstoff analoges Verhalten zeigt.

Vorausgeschickt sei, dass auch das carbanilsaure Aethyloxyd in den Kreis dieser Beobachtungen gezogen wurde; der obigen Voraussetzung entsprechend würde auch dieser Körper mit Natriumphenylat Amidobenzoësäure liefern, wie die Nebeneinanderstellung folgender Gleichungen ersichtlich macht.

$$CO\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5ONa = C_6H_4\begin{matrix}OH\\COONa\end{matrix} + C_6H_5OC_2H_5$$

und

$$CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5ONa = C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\COONa\end{matrix} + C_6H_5OC_2H_5.$$

Indess setzen sich die angeführten Anilinderivate in ganz anderem Sinne um, als die Kohlensäureäther; das carbanilsaure Aethyloxyd liefert bei dieser Einwirkung symmetrischen Diphenylharnstoff, der letztere aber beim Erhitzen mit Natriumäthylat Triphenylguanidin.

Die Umsetzung des carbanilsauren Aethyloxyds entspricht ganz der auch sonst bekannten Neigung dieses Körpers, in phenylirten Harnstoff überzugehen; schon beim Erhitzen desselben treten neben Alkohol geringe Mengen von Diphenylharnstoff auf, glatter gelingt die Ueberführung durch Erhitzen

mit Anilin oder Phosphorsäurehydrid, oder durch Kochen mit conc. Kalilauge[1]).

Beim Destilliren eines Gemenges von Phenolnatrium und carbanilsaurem Aethyloxyd in Gewichtsverhältnissen, welche den Molekulargewichten dieser Körper entsprechen, geht bei etwa 220° reines Phenetol über; zweckmässig wird die Operation im Wasserstoffstrom vorgenommen; man kocht den rückständigen Kuchen mehrmals mit Wasser aus, wobei kohlensaures Natron in Lösung geht, während schöne Prismen von Diphenylharnstoff im Rückstand bleiben; dieselben sind nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein und zeigen den für den sog. symmetrischen Diphenylharnstoff charakteristischen Schmelzpunkt 235°. Man kann sich folgendes Bild von obiger Umsetzung des carbanilsauren Aethyls machen:

1) $CO\begin{matrix}OC_2H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} + C_6H_5ONa = C_6H_5OC_2H_5 + CO\begin{matrix}ONa\\NHC_6H_5\end{matrix}$.

2) $2\,CO\begin{matrix}ONa\\NHC_6H_5\end{matrix} = CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} + CO\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}$.

Wie Eingangs bemerkt, wurde hieranschliessend der Diphenylharnstoff auf sein Verhalten gegen Natriumäthylat untersucht. In grossem Massstabe habe ich mir diesen Körper nach der Hofmann'schen Vorschrift dargestellt, indess habe ich es sehr zweckmässig gefunden, das Phosgengas nicht auf trocknes, sondern auf in Wasser suspendirtes Anilin einwirken zu lassen. Man schüttelt das Gemenge von Anilin und Wasser zur Einleitung des Prozesses kräftig durch, man kann hiermit in dem Masse nachlassen, als die ausgeschiedenen Krystallnadeln mit den Anilinöltröpfchen einen homogenen Brei bilden; die Einwirkung ist beendet, sobald auch unter der Lupe keine Oeltröpfchen mehr nachzuweisen sind.

Zur Trennung des Diphenylharnstoffes von dem gleichzeitig gebildeten salzsauren Anilin sammelt man den ersteren auf einem Saugtrichter, kocht zur Entfernung geringer Mengen

---

[1]) Wilm, Wischin, Ann. Chem. Pharm. 147, 160.

anhaftenden Anilinöls mehrmals mit verdünnter Salzsäure aus und krystallisirt aus heissem Alkohol um. Da die Löslichkeit des Diphenylharnstoffs in Alkohol indess eine sehr geringe ist, so empfiehlt es sich, bei Verarbeitung grösserer Mengen zu einer anderen Reinigungsmethode zu greifen. Trotz der Angaben von Merz und Weith[1]), nach welchen der Diphenylharnstoff sich beim Erhitzen in Kohlensäure, Anilin und Triphenylguanidin zersetzen soll, gelingt es nach meinen Erfahrungen, diesen Körper ohne alle Zersetzung etwa bei 260° zu destilliren; das Destillat erstarrt in der Vorlage zu einem krystallinischen Kuchen von unverändertem Schmelzpunkt: 235°; auch bei mehrfachem Destilliren derselben Portion konnte ich keine Veränderung an demselben wahrnehmen. Ich habe mir auch noch die Mühe genommen, den Diphenylharnstoff stundenlang etwa auf 220° zu erhitzen; im Wasserstoffstrome sublimirt derselbe hierbei in langen, dem Phtalsäureanhydrid ähnlichen Nadeln, indess konnte auch hierbei eine Veränderung und Bildung von Anilin nicht beobachtet werden.

Der so gereinigte Diphenylharnstoff wurde mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat zusammengerieben und im Wasserstoffstrome auf 220° erhitzt, hierbei ging ein klares öliges Destillat über, welches bei 180° siedete und die Eigenschaften reinen Anilins besass. Der Retorteninhalt lösste sich, nachdem kein Anilin mehr überging, ohne Rückstand in heisser verdünnter Salzsäure; man kocht denselben zweckmässig mit Wasser auf und giebt die Salzsäure bis zur bleibend sauren Reaction hinzu; es entwickeln sich hierbei Ströme von Kohlensäure; wird nunmehr die Lösung filtrirt und zu dem klaren noch heissen gelblich gefärbten Filtrate etwas reine rauchende Salzsäure hinzugefügt, so erstarrt die gesättigte Lösung beim Erkalten zu einem dicken Brei grosser gelber oder grauer Krystallplatten von wechselnder Gestalt. Krystallisirt man den Körper zur Reinigung nochmals aus Wasser um, so macht sich auch hierbei nach dem Lösen der Zusatz von conc. Salzsäure erforderlich, da sich der

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 585.

Körper aus wässriger Lösung nur in unbedeutenden geronnenen Massen ausscheidet. Die so erhaltene Verbindung ist salzsaures Triphenylguanidin; es wurde noch die freie Base und das Platindoppelsalz dargestellt.

0,289 Grm. der freien Base lieferten 0,8396 Grm. CO_2, entsprech. 79,2 % C (berechn. 79,44 %), und 0,1622 Grm. H_2O, entspr. 6,24 % H (berechn. 5,96 %).

0,2326 Grm. der freien Base gaben 29,2 Ccm. N bei 745,8 Mm. und 10°, entspr. 14,74 % N, ber. 14,63 %.

Aus 0,2869 Grm. des salzsauren Salzes wurden 0,1179 Grm. AgCl gewonnen, entspr. 10,38 % Cl, ber. 10,39 % Cl.

Endlich lieferten 0,1938 Grm. der Platindoppelverbindung beim Glühen 0,0380 Grm. Platin, entspr. 19,67 % Pt, ber. 19,63 % Pt.

Es folgt aus Gründen, auf die ich noch zurückzukommen werde, dass die Umsetzung des Diphenylharnstoffs in der Weise geschieht, dass sich neben Triphenylguanidin ätherkohlensaures Natron bildet, im Sinne der folgenden Gleichung:

$$2\,CO\begin{matrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} + C_2H_5ONa = C\begin{matrix}NHC_6H_5\\NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix} + CO\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

Bei Anwendung gleicher Molekulargewichte von Natriumäthylat und Diphenylharnstoff musste das erstere in doppeltem Ueberschuss vorhanden sein; in der That gelang es auch Diphenylharnstoff (2 Mol.) durch 1 Mol. Natriumäthylat fast ohne Rückstand in das Triphenylguanidin überzuführen; da hierbei indess ein Theil des Diphenylharnstoffs aus dem Gemenge herausdestillirt, so ist die Anwendung eines Ueberschusses von Natriumäthylat zu empfehlen; in diesem Falle nähert sich die Ausbeute an Triphenylguanidin der berechneten.

Der Nachweis des nach der oben formulirten Annahme neben Triphenylguanidin zu erwartenden ätherkohlensauren Natrons gelang nicht ohne Weiteres, da ich Anfangs mit rohem, nicht destillirtem Diphenylharnstoff operirte, und dieser nach der Umsetzung einen geschwärzten kohlehaltigen Kuchen hinterliess, aus welchem kein ätherkohlensaures Natron isolirt werden konnte. Ich suchte desshalb den Verlauf der Umsetzung zunächst auf indirectem Wege zu erweisen; nach-

träglich gelang es freilich, bei Anwendung reinen destillirten Diphenylharnstoffs, einen fast farblosen Krystallkuchen zu erhalten, aus welchem sich das Triphenylguanidin durch Aether extrahiren liess, während reines ätherkohlensaures Natron im Rückstand blieb. Der erwähnte indirecte Nachweis bestand darin, dass ein Gemenge von Diphenylharnstoff (2 Mol.) Natriumäthylat (1 Mol.) und Natriumphenylat (1 Mol.) beim Erhitzen neben Alkohol und Anilin Triphenylguanidin und Salicylsäure lieferte; zu diesem Versuche wurde ich durch die Erwägung geführt, dass, wenn sich durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Diphenylharnstoff wirklich ätherkohlensaures Natron bildete, dieses sich entsprechend früheren Erfahrungen mit Natriumphenylat zu Salicylsäure umsetzen musste.

Wird das innige Gemenge der drei Körper im Oelbade auf über 200° erhitzt, und durch einen Wasserstoffstrom Alkohol und Anilin vollkommen aus dem Gefäss entfernt, so kann aus dem Rückstand beim Aufkochen mit Wasser eine Lösung von salicylsaurem Natron ausgezogen werden; der in Wasser unlösliche Theil des Retorteninhalts löst sich in verdünnter Salzsäure und liefert filtrirt, auf Zusatz von wenig rauchender Salzsäure, die charakteristischen Tafeln von salzsaurem Triphenylguanidin.

Folgende Gleichungen geben ein Bild von den eingetretenen Umlagerungen:

1) $CO\begin{matrix}NH\,C_6H_5\\NH\,C_6H_5\end{matrix} + C_2H_5ONa = C\begin{matrix}NH\,C_6H_5\\NC_6H_5\\NH\,C_6H_5\end{matrix} + C_6H_5NH_2 + CO\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix}$.

2) $CO\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix} + C_6H_5ONa = C_6H_4\begin{matrix}ONa\\COONa\end{matrix} + C_2H_5OH$.

Endlich hat sich noch gezeigt, dass Diphenylharnstoff auch beim Schmelzen mit Natronhydrat glatt in Triphenylguanidin und Anilin zerfällt; löst man die Schmelze in heisser verdünnter Salzsäure, so gelingt es, das Guanidinsalz auf Zusatz von etwas rauchender Salzsäure in blendend weissen Platten auszufällen; die Ausbeute ist sehr befriedigend. Die Wirkung des Natronhydrats ist hierbei wohl gleich der des Natriumäthylats, beide wirken dadurch, dass sie Kohlen-

säure entziehen. Bei der leichten Darstellbarkeit des Diphenylharnstoffs dürfte dieses die zweckmässigste Methode zur Gewinnung grösserer Mengen von Triphenylguanidin sein.

Organisch-chem. Laboratorium des Prof. R. Schmitt am Polytechnikum, Dresden im Mai 1883.

Zur Kenntniss der Thymolderivate;

von

August Karl Richter.

Die durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch Carboxyl vom Thymol sich ableitende Säure ist, seit ihrer ersten Darstellung durch Kolbe, nicht wieder Gegenstand einer Untersuchung gewesen. Ich stellte mir daher die Aufgabe, selbige einem eingehenden Studium zu unterziehen, in erster Linie aber eine ergiebige Darstellungsweise derselben zu ermitteln. Obgleich meine Versuche keinen befriedigenden Abschluss gefunden haben, so sind doch einige bemerkenswerthe Resultate von allgemeinem Interesse erzielt worden.

Kolbe hat die Thymotinsäure nach dem für aromatische Oxysäuren allgemein gültigen Verfahren erhalten, indessen hat derselbe seine, 1874 modificirte Methode, auf das Thymol nicht angewandt; es lag daher für mich nahe genug, letztere für die Darstellung der Thymotinsäure zu verwerthen.

Leitet man Kohlensäure über Thymolnatrium bei der gleichen Temperatur, bei welcher die Bildung der Salicylsäure aus Phenolnatrium und Kohlensäure sich vollzieht, so beobachtet man auch hier eine beträchtliche Kohlensäureabsorption, während Thymol entweicht; allein der Rückstand liefert nur Spuren von Thymotinsäure, das heisst: einer bei 118° schmelzenden, in heissem Wasser schwer löslichen, mit Eisenchlorid sich violett färbenden Säure. Zahlreiche Versuche, die bei verschiedenen Temperaturen unternommen wurden, änderten nicht das Geringste an diesem Resultat.

Mehr zu versprechen schien die jüngst von Hentschel[1]) im hiesigen Laboratorium aufgefundene Reaction, der zufolge Aethylphenyl- und Diphenylcarbonat mit geeigneten Alkalialkoholaten glatt in Salicylsäure übergehen.

Darnach stand zu erwarten, dass das Aethylthymyl- resp. Dithymylcarbonat unter Einhaltung der von Hentschel gegebenen Bedingungen Thymotinsäure liefern würde.

Beide genannten Aether sind bisher nicht beschrieben worden und so sei ihrer zuvor Erwähnung gethan, ehe ich die darauf bezüglichen Versuche bespreche.

Aethylthymylcarbonat.

In fein zerriebenes Thymolnatrium, welches durch mehrstündiges Erhitzen äquivalenter Mengen von Thymol mit Natronhydrat im Wasserstoffstrome dargestellt und bei 200° vollständig getrocknet war, wurde unter Abkühlung nach und nach chlorkohlensaures Aethyl eingetragen. Es ist vorzuziehen, einen Ueberschuss von letzterem anzuwenden, denn nimmt man äquivalente Gewichte Thymolnatrium uud chlorkohlensauren Aethyläther, so ist das Volumen der letzteren Flüssigkeit zu gering, als dass eine vollkommene Mischung beider Körper stattfinden könnte.

Nach beendigter Reaction saugt man das gebildete Oel von ausgeschiedenem Kochsalze ab, die letzten Antheile unter Zusatz von Aether. Durch fractionirte Destillation gewinnt man aus dem Gemisch eine bei 259—262° siedende, wasserhelle Flüssigkeit, die nicht zum Erstarren gebracht werden kann. Sie ist fast ohne Geruch und mischt sich leicht mit Aether, Alkohol, Chloroform etc. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	I.	II.	III.
	Grm.	Grm.	Grm.
Substanz	0,20989	0,1834	0,1602
CO_2	0,5536	0,4821	0,4200
H_2O	0,1590	0,1430	0,1199

entsprechend:

[1]) Dies. Journ. [2] 27, 42 ff.

				Ber. für $C_{13}H_{18}O_3$.
C	71,96	71,69	71,48	70,27
H	8,42	8,50	8,31	8,11

Die gefundenen Zahlen erweisen zwar ein Plus über 1 Proc. für den Kohlenstoffgehalt, doch möchte ich dies einer geringen Menge von Thymol zuschreiben, welches bei der Destillation entstanden oder zuvor schon vorhanden war, denn die letzten Antheile davon lassen sich gleich schwierig durch Fractioniren und durch alkalische Laugen entfernen.

Dithymylcarbonat

wurde nach der vortrefflichen, von Hentschel für das Diphenylcarbonat angegebenen Methode mit Leichtigkeit gewonnen. Leitet man Chlorkohlenoxyd in die wässrige Lösung von Thymolnatrium, so sammelt sich unter gelindem Erwärmen auf der Oberfläche der sich nach und nach entfärbenden Flüssigkeit ein Oel, das, sich selbst überlassen, allmählich eine breiartige Beschaffenheit annimmt.

Wird dasselbe durch Zugabe von Aether im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, mit verdünnter Natronlauge gewaschen, getrocknet und destillirt, so hebt sich, nach Beseitigung des Aethers und abgesehen von einem geringen Vorlauf, (220—270°) die Temperatur schnell bis zum Siedepunkte des Quecksilbers, so dass das Thermometer entfernt werden muss und es geht ein wasserhelles Oel über, das nach einiger Zeit zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt.

Analyse:

	Grm.		Gefunden.	Ber. für $C_{21}H_{26}O_6$.
Substanz	0,1869			
CO_2	0,5270	C	76,90	77,30
H_2O	0,1332	H	7,92	7,97

Der Aether ist also das gesuchte Dithymylcarbonat. Er schmilzt bei 48°, hat einen schwach angenehmen Geruch und löst sich leicht in heissem Alkohol, Aether und Chloroform, aus denen er meist in langen Nadeln oder schönen Prismen anschiesst. 30 Grm. Thymol lieferten netto 20 Grm. dieses Aethers.

Bei einer zweiten Darstellung wurden 100 Grm. Thymol mit der berechneten Menge Natronhydrat in verdünnterer Lösung angewandt und das, mit Hilfe von Aether von der Flüssigkeit abgehobene Oel, ohne vorhergehendes Schütteln mit Natronlauge, nach dem Trocknen der Destillation unterworfen. Das Destillat bestand diesmal aus Zweidrittel eines successive bei 200—300° übergegangenen, salzsaure Dämpfe ausstossenden Oels und aus einem Drittel, ungefähr 34—35% obigen Aethers.

Dies Verhalten deutet darauf hin, dass neben Dithymylcarbonat gleichzeitig der chlorkohlensaure Thymyläther sich gebildet hat, welcher indessen bei der ersten Darstellung durch Waschen mit Lauge zersetzt wurde und folglich nicht beobachtet werden konnte.

Diesen chlorameisensauren Thymyläther hat bereits Kempf[1]) in Händen gehabt, als er Phenole, bez. Thymol mit flüssigem Phosgen unter Druck erhitzte. Es gelang ihm nicht, diesen unbeständigen sauren Aether, welcher sich sowohl während der Destillation, als auch durch alkalische Laugen zersetzt, von den Phenolen zu trennen und in analysirbarem Zustande zu fassen. Auch hat er keinen Versuch angestellt, den Chlorkohlensäure-Thymyläther in das beständigere Amidoderivat umzuwandeln, wie er dies für die correspondirenden Glieder des Phenols und Kresols gethan hat.

Ich habe, um das Auftreten des Aethers bei der Hentschel'schen Reaction ausser Frage zu stellen, dieses Amidoderivat in nachstehender Weise dargestellt.

Trägt man für gehörige Kühlung Sorge, so erstarrt die oben besprochene, zwischen 200—300° übergehende Portion zu einem Brei von Thymolkrystallen, denen durch Absaugen ein leicht bewegliches Liquidum von stechendem Geruche entzogen werden kann. Die ätherische Lösung desselben wurde durch einen Strom trocknen Ammoniaks gesättigt und von dem reichlich ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt. Das Filtrat davon setzte beim freiwilligen Abdampfen weisse Drusen an, die aus feinen Nadeln bestanden und durch Um-

[1]) Dies. Journ. [2] 1, 404.

krystallisiren gereinigt, mit Wasser gewaschen, bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

Stickstoffbestimmung:

Substanz	0,2950		
N	19,4	Ccm.	
T.	15°		
Bar.	750	Mm.	

	liefert:	ber. für $C_{11}H_{13}O_2Cl$:
N	7,59	7,25

Carbaminsaurer Thymyläther schmilzt bei 131°, löst sich leicht in Chloroform und Aether, ebenso in heissem Alkohol, aus dem er beim Erkalten in besonders schönen, zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt. Kaltes Wasser nimmt ihn nicht auf und kochendes bewirkt die gleiche Zersetzung, wie alkalische Flüssigkeiten.

Bei der Reaction von Phosgen auf Thymolnatrium laufen demnach folgende Processe neben einander:

$$C_{10}H_{13}ONa + COCl_2 = \begin{matrix} C_{10}H_{13}O \\ Cl \end{matrix} CO + NaCl.$$

$$2\,C_{10}H_{13}ONa + COCl_2 = (C_{10}H_3O)_2CO + 2\,NaCl.$$

Oder was wahrscheinlicher ist: der saure Aether wird primär gebildet und durch vorhandenes Natriumthymolat in den neutralen verwandelt. In Folge dessen wird schon ein Ueberschuss an Natronlauge im Sinne der nachstehenden Gleichungen ätherificirend wirken:

$$\begin{matrix} C_{10}H_{13}O \\ Cl \end{matrix} CO + 4\,NaOH = C_{10}H_{13}ONa + NaCl + Na_2CO_3 + 2H_2O.$$

$$\begin{matrix} C_{10}H_{13}O \\ Cl \end{matrix} CO + C_{10}H_3ONa = (C_{10}H_{13}O)_2CO + NaCl.$$

Für diese Interpretation spricht auch die grössere Ausbeute an neutralem Aether bei der zuerst beschriebenen Darstellung.

Einwirkung von Natriumphenylat und Alkoholat auf Aethylthymylcarbonat.

Wird 1 Mol. trockenes Phenolnatrium mit 1 Mol. oben genannten Aethers gemischt und in einer Retorte im Oel-

bade auf 200° erhitzt, so findet ein lebhaftes Sieden des Gemisches statt und im übergehenden Destillate macht sich der angenehme Geruch nach Phenetol bemerbar.

Der feste Rückstand wurde genau nach dem von Kolbe und Lautemann für die Darstellung der Oxysäuren befolgten Reinigungsverfahren behandelt, nämlich in warmem Wasser gelöst, angesäuert, mit kohlensaurem Ammon geschüttelt und das Ammoniaksalz durch Salzsäure zerlegt.

Arbeitet man mit einer concentrirten Flüssigkeit, so gesteht hierbei der ganze Inhalt des Becherglases zu einer breiigen Krystallmasse. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle wird dieselbe in Form von schönen, glänzend weissen Nadeln mit leichter Mühe rein erhalten.

Die Säure schmilzt bei 154°, giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und lässt sich sublimiren.

Ihre Leichtlöslichkeit in heissem Wasser, der abweichende Schmelzpunkt, vor allem aber ein directer Vergleich mit der, mittelst der Kolbe'schen Synthese aus Thymol, Natrium und Kohlensäure dargestellten Thymotinsäure, erwiesen zur Evidenz die gründliche Verschiedenheit beider Säuren.

Analyse:

	Grm.	Gefunden.		Berechnet für	
Substanz	0,2352			Salicyls.	Thymotins.
CO_2	0,5257	C	60,96	60,87	68,04
H_2O	0,0113	H	4,36	4,35	7,22

Die hier gefundenen Zahlen beweisen ferner, dass auch keine isomere Thymotinsäure in Frage kommen kann; im Gegentheil constatiren sie, im vollsten Einklange mit den oben beschriebenen Eigenschaften, dass die Verbindung Salicylsäure ist.

Die Säure wurde in den Methyläther übergeführt und dessen Identität mit dem salicylsauren Methyläther festgestellt, und weiter erhielt ich beim Erhitzen der Säure im Rohre mit verdünnter Schwefelsäure als Spaltungsprodukte Phenol und Kohlensäure.

Dies überraschende Resultat bestimmte mich, einmal das diesbezügliche Verhalten der Alkalialkoholate in den Kreis der Untersuchuug zu ziehen, zum anderen, um weitere Anhaltspunkte für die Bildungsweise der so dargestellten Salicylsäure zu gewinnen, diese Reaction mit grösseren Mengen und unter Berücksichtigung aller dabei auftretenden Producte zu wiederholen.

Bei einem zweiten Versuche wurden 62 Grm. des Aethylthymylcarbonats mit der äquivalenten Menge von 32,5 Grm. Natriumphenylat in Wechselwirkung gebracht. Die Dauer der Einwirkung betrug acht Stunden, während die Temperatur auf 200°—210° gehalten wurde. Durch einen constanten, trocknen Wasserstoffstrom war dafür gesorgt, dass keine Verkohlung des Gemisches stattfinden und die flüchtigen Oele leicht übergetrieben werden konnten.

Das Destillat wurde mit verdünnter Natronlauge extrahirt, um die Phenole fortzunehmen. Von letzteren wurden durch Ansäuern etc. isolirt: 4 Grm. kryst. Phenol (175—185°) ein kleiner zwischen 190—220° siedender Anteil, wahrscheinlich ein Gemisch des vorhergehenden mit dem folgenden repräsentirend und 6 Grm. kryst. Thymol (Siedep. 225—230°).

Die in Natronlauge unlösliche Partie des Destillates lieferte nach mehrmaligem Rectificiren 7 Grm. bei 171—178° siedenden Phenetols und 4 Grm. eines nach Phenetol riechenden, zwischen 190—230° übergehenden, leicht beweglichen Liquidums, welches sich in 2 Fractionen, eine zwischen 180°—195°, eine andere zwischen 195°—230° übergehende, trennen liess. Ich glaube, die ganze zwischen 190°—230° destillirende Portion als ein Gemisch von vorherrschend Phenetol mit Thymol ansprechen zu dürfen, indem ich auf das früher schon hervorgehobene Verhalten des Thymols bei derartigen Trennungen hinweise.

Was den braunen, zähfesten Rückstand anlangt, so löst sich derselbe in warmem Wasser bis auf ein Oel, das leicht abgehoben werden kann. Nach wiederholter Rectification lieferte es 29 Grm. ganz reines bei 227°—231° siedendes Thymol und einen geringen bei 235°—250° destillirenden Rest, der wahrscheinlich etwas, der Reaction entgangenes, Aethylthymylcarbonat enthält.

Die vom Oele getrennte, alkalische Flüssigkeit ergab nach dem Ansäuern eine Fällung, aus welcher durch Umkrystallisiren circa 12 Grm. reine, bei 154° schmelzende Salicylsäure gewonnen wurden, im Filtrat konnten durch Extrahiren mit Aether 6 Grm. kryst. Phenol (Siedep. 184° bis 187°) isolirt werden.

Obschon die obigen Versuche keine vollständige Rechenschaft über den Vorgang abzulegen vermögen, so geht doch z. B. an der Hand der zurückgewogenen Mengen Thymol hervor, dass dies grösstentheils als solches, ohne mit Natrium in Verbindung zu treten, bei der Spaltung des Aethers ausgeschieden wird. Vergleicht man ferner die gebildeten Mengen von Salicylsäure und Phenetol, so ist hier eine Abhängigkeit beider von einander nicht zu verkennen. Zu ihrer Entstehung muss ungefähr das gleiche Gewicht Phenol in Anspruch genommen worden sein, und die Reaction scheint sich demnach theilweise nach folgender Gleichung vollzogen zu haben:

$$\left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_6H_3\,CH_3 \\ O \end{matrix}\right\} COOC_2H_5 + 2C_6H_5ONa = C_6H_4 \begin{matrix} ONa \\ COONa \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} O + C_{10}H_{14}O.$$

In derselben Weise wurde mit Natriumäthylat und Natriumthymolat operirt, allein das Experiment hat keine der gehegten Erwartungen bestätigt. Weder mit dem einen, noch anderen Agens konnte Thymotinsäure, ja überhaupt eine Säure ausfindig gemacht werden. Der Rückstand schied stets Thymol aus und gab mit Salzsäure eine lebhafte Kohlensäureentwickelung; Beweis genug, dass anderweitige Zersetzungen eingetreten waren.

Einwirkung von Alkalialkoholaten auf Dithymylcarbonat.

Hier will ich vorausschicken, dass das Natriumäthylat auf den Thymolkohlensäure-Thymoläther in ganz gleicher Weise wie auf den soeben erwähnten Thymolkohlensäure-Aethyläther einwirkt. Die Zersetzung geht schon zwischen 170°—180° vor sich. Thymol wird zurückgebildet und beim Ansäuern der alkalischen Lösung des Rückstandes ist, ausser lebhafter Entwickelung von Kohlensäure, keine andere Säure

wahrzunehmen. Dauerte die Einwirkung nicht zu lange Zeit, so wird ein Theil unzersetzten Aethers zurückgewonnen. Ebenso reagirt dieser Aether beim Verschmelzen mit Natronhydrat im Silbertiegel oder in der Retorte. Die Zersetzung tritt im letzteren Falle bereits bei 180° ein. Das correspondirende Phenolderivat hat hingegen Hentschel glatt Salicylsäure geliefert.

Beim Erhitzen gleicher Molecüle von Natriumphenylat und Dithymylcarbonat macht sich alsbald eine Reaction bemerkbar, sobald die Temperatur des Oelbades auf 180°—190° steigt. Der Rückstand — ein Destillat ist beim Einhalten dieser Temperatur nicht vorhanden — in der üblichen Weise behandelt, bestand aus zurückgebildetem Thymol und einer geringen Menge blassrother Flocken, die nach dem Eindampfen der ammoniakalischen Flüssigkeit mit Salzsäure ausgefallen waren.

Ein Theil dieser Flocken löste sich in heissem Wasser und konnte als Salicylsäure characterisirt werden, ein geringer Theil löste sich darin, so wie in Säuren, nicht, wohl aber in Alkalien und schmolz bei 225°—227°.

Wie diese Versuche darthun, zeigen die beiden beschriebenen Kohlensäure-Aether des Thymols mit den entsprechenden des Phenols in Betreff ihrer Umsetzungen mit den Natriumalkoholaten gar keine Analogie. Interessant ist die Bildung von Salicylsäure durch Einwirkung von Phenolnatrium.

Schliesslich habe ich versucht, aus den Thymolaldehyden Thymotinsäure zu gewinnen. Das Thymol liefert mit der „Chloroformreaction“ zwei Aldehyde und einen braunen, unter dem Mikroskope krystallinischen Körper, dem ein rother Farbstoff anhaftet. Das Studium dieser Aldehyde, sowie weitere Versuche in der eben angedeuteten Richtung, werden im hiesigen Laboratorium von anderer Seite fortgesetzt werden.

Organisch-chem. Laboratorium von Prof. R. Schmitt am Polytechnikum, Dresden, im Mai 1883.

Ueber die Darstellung von Acetamid und einiger anderer Amide der Fettsäurereihe;

von

Julius Schulze.

Da die bisherigen Methoden der Gewinnung von Acetamid manches an Einfachheit und Ergiebigkeit zu wünschen übrig lassen, so stellte ich mir die Aufgabe, nach einer zweckmässigeren Darstellungsweise desselben zu suchen.

Während ich hiermit beschäftigt war, veröffentlichte A. W. Hofmann seine kritische Arbeit „über die Darstellung der Amide einbasischer Säuren der aliphatischen Reihe“,[1]) derselbe empfiehlt das Erhitzen des Ammoniumacetats in Autoclaven bei 230° und nachfolgendes Destilliren. Erhitzt man das Salz in offenen Gefässen, oder, nach Petersen, das Gemisch von Chlorammonium mit Natriumacetat, so entweicht viel Ammoniak und der Haupttheil geht als saures Ammonacetat über, dem zuletzt nur eine kleine Menge Acetamid folgt. Die Beständigkeit dieses Ammonbiacetats ist sehr bemerkenswerth, seine Bildung geht sogar unter merklicher Erwärmung beim Uebergiessen von Ammonacetat mit Eisessig vor sich. Der Siedepunkt des Salzes liegt bei 145°; es destillirt fast unzersetzt, denn nur zuletzt treten kleine Mengen Acetamid auf.

Da das einfache Erhitzen des Ammonacetats nicht zu einem erwünschten Ergebniss führte und ein Autoclav mir nicht zur Verfügung stand, um nach Hofmann's bewährter Methode zu arbeiten, so blieb der Wunsch übrig, mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln Acetamid mit Vortheil darstellen zu können. Dies ist mir auf zweierlei Wegen gelungen, worüber in Folgendem berichtet werden soll.

Wenn man mit wasserentziehenden Mitteln auf Ammonacetat wirkt, so handelt es sich nur darum, die Wirkung derselben bei der Bildung des Acetamids festzuhalten. Ich versuchte in dieser

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 1882, S. 977.

Richtung die Wirkung von Essigsäureanhydrid und gelangte zu einem sehr günstigen Resultate. 20 Grm. Ammonacetat wurden mit 26 Grm. Essigsäureanhydrid übergossen, unter Erwärmung bis auf 85° löste sich das Salz und lieferte, sofort destillirt, Essigsäure und 12 Grm. Acetamid, welches constant bei 218° siedete. Eine gleiche Portion erst nach 15 Stunden abdestillirt, gab eine gleiche Menge Acetamid. Aus den zwischen 150°—215° siedenden Antheilen konnten durch Rectification noch 2,4 Grm. Acetamid erhalten werden, so dass die Ausbeute sich auf ca. 96 p. Ct. der berechneten stellte. Die Umwandlung des Ammonacetats war vollständig vor sich gegangen, da sich kein Ammoniak mehr nachweisen liess.

So einfach und ergiebig dies Verfahren nun ist, so steht der Ausführung in grösserer Menge doch der zu hohe Preis des Essigsäureanhydrids im Wege. Auf viel billigere Weise gelingt die Darstellung des Acetamids, wenn man 1 Mol. Rhodanammonium mit $2^1/_2$ Mol. Eisessig 3—4 Tage lang erhitzt. Die Bildung von Acetamid aus Schwefelcyankalium und Essigsäure ist zuerst von Letts[1]) angegeben worden, doch mit nicht befriedigenden Resultaten, da nur 30 p. Ct. Ausbeute erhalten wurde, wie dies auch Hofmann[2]) bestätigt hat. Der Gedanke lag nahe, dass die Ausbeute sich bedeutend steigern müsse, wenn man statt des Kaliumsalzes das Ammonsalz anwenden würde. Es war zu erwarten, dass das zunächst entstehende Ammonacetat auch mit in Reaction gezogen würde, und somit ein zweites Mol. Essigsäure in Acetamid übergeführt werde. Die Entstehung von Amiden durch Erhitzen von Rhodanammonium mit organ. Säuren ist bereits von Kekulé[3]) und von Nencki[3]) und Leppert[4]) angegeben worden; doch fasste Kekulé mehr die Bildung von Nitril dabei ins Auge, Nencki u. Leppert mehr die Entstehung von Acetylpersulfocyansäure bei gemässigtem Er-

[1]) Ber. Berl. chem. Ges. 5, 669.
[2]) Das. 15, 978.
[3]) Das. 6, 113.
[4]) Das. 6, 903.

hitzen. Die Bildung von Acetonitril konnte ich bei dem Erhitzen von Rhodanammonium mit Eisessig nicht nachweisen, dagegen ist die erhaltene Quantität des Acetamids so reichlich, dass sie nicht weit hinter der berechneten Menge zurückbleibt. Die Umsetzung vollzieht sich entsprechend der Gleichung:

$$CNSNH_4 + 2C_2H_3OHO = 2C_2H_3ONH_2 + COS + H_2O.$$

Ob hierbei das Kohlenoxysulfid wasserentziehend auf das Ammonacetat wirkt, oder dieses sich nur durch dauerndes Erhitzen in Acetamid und Wasser umlagert, lasse ich unentschieden. Versuche, Ammonmono- und biacetat durch längeres Behandeln mit Kohlenoxysulfid in Acetamid überzuführen, lieferten kein Resultat; es bilden sich hierbei zwar kleine Mengen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, doch war die schliesslich erhaltene geringe Menge Acetamid nicht grösser als man durch gleich langes Erhitzen von Ammonbiacetat für sich allein erhält. Länger fortgesetztes Erhitzen steigert die Ausbeute nicht erheblich; eine 80 Stunden bei ihrem Siedepunct erhaltene Portion Ammonbiacetat ergab nur 20 p. Ct. Acetamid. Auch ein weiterer Versuch, festzustellen wie viel Acetamid aus dem Rhodanammon für sich allein mit Ausschluss der Ammonacetat-Reaction, durch Zusatz von Schwefelsäure nach dem Vorgang von Hemilian[1]) gebildet wird, schlug fehl. Die Schwefelsäure, selbst mit der 10fachen Menge Eisessig verdünnt, wirkte so heftig auf das Rhodanammon ein, Blausäure und Persulfocyansäure bildend, dass die Reaction nicht in den gewünschten Grenzen zu erhalten war.

Durch folgende Versuche wurde festgestellt, dass man die beste Ausbeute an Acetamid erhält, wenn 1 Mol. Rhodanammon mit $2^1/_2$ Mol. Eisessig 3—4 Tage lang bei schwacher Siedehitze digerirt werden.

Versuch I. 38 Grm. Rhodanammon wurden gut getrocknet mit 75 Grm. Eisessig 24 Stunden erhitzt, die Reaction beginnt schon auf dem Wasserbade, steigert sich aber noch

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **176**, 7.

bedeutend, wenn man bis zum Sieden (bei ca. 145°) erhitzt. Der über 212° übergehende Theil gab rectificirt 30 Grm. = 51 pCt. bei 215°—220° siedendes Acetamid. Zu Anfang der Destillation entwichen grosse Mengen Ammoniak und dessen Schwefelverbindungen, ein Zeichen, dass die Reaction noch lange nicht zu Ende war. Der Kolbeninhalt zeigte auch noch starke Rhodanreaction.

Versuch II. Eine gleiche Portion wurde zwei Tage lang erhitzt. Sie gab 35 Grm. Acetamid = 60 p. Ct. bei sonst gleichen Erscheinungen.

Versuch III. Gleiche Mengen wurden nun so lange erhitzt, bis die Rhodanreaction im Verschwinden war, dieses trat nach 90 Stunden ein. Am dritten Tag setzte sich in dem vorgelegten Kühler ein farblos krystallinischer Anflug und über diesem ein gelbes Sublimat an. Sie erwiesen sich als carbamin- und thiocarbaminsaures Ammon. Um das darin enthaltene Ammon der Reaction nicht verloren gehen zu lassen, wurde der Anflug mit etwas Eisessig zurückgespült. Die während der Reaction entweichenden Gase bestehen anfangs aus Kohlenoxysulfid neben Schwefelkohlenstoff, später treten Schwefelwasserstoff und Kohlensäure auf, während Kohlenoxysulfid zurücktritt. Der Kolben enthielt etwas Schwefel gelöst, auch fanden sich geringe Mengen Schwefel in dem Sublimat, welches sich im Kühler ansetzt. Bei der Destillation der Portion III stieg der Siedepunkt sehr rasch auf 215°, die Menge von Flüssigkeit, welche vorher destillirte, war sehr gering, und ausserdem blieb nur ein unbedeutender Rückstand. Bei der Rectification des Destillats wurden 54 Grm. Acetamid = 91½ pCt. erhalten, dessen Analyse 23,45 pCt. N ergab, während 23,73 pCt. sich berechnen. Ich habe auch beliebig grössere Mengen von Rhodanammonium unter gleichen Verhältnissen mit eben so günstigem Erfolg in Acetamid übergeführt. In dem Vorlauf, den ich hierbei gewann, konnte neben Essigsäure auch Ammonbiacetat nachgewiesen werden.

Man darf bei der Reaction den Kolben resp. die Retorte nicht mit einem nur wenig aufsteigendem Kühler verbinden,

denn man erhält dann ein sehr ungünstiges Resultat, weil der Schwefelkohlenstoff sich fast vollständig condensirt und bei dem Zurückfliessen in die Retorte ein starkes Stossen bewirkt. Will man dies verhindern, so müsste die Temperatur bis auf 95° vermindert werden, dann vollzieht sich aber die Reaction sehr unvollständig. Ich habe deshalb den Kolben mit einem senkrechten, aber nicht zu langem Kühler verbunden, so dass der Schwefelkohlenstoff leicht entweichen, und der Process sich dann glatt abspielen kann.

Die günstigen Ergebnisse mit der Essigsäure forderten zu Versuchen mit andern Fettsäuren auf. Rhodanammonium mit Ameisensäure erhitzt, gab eine fast ebenso reichliche Ausbeute an Formamid wie bei der Essigsäure mit geringer Abweichung im Vorgang, bedingt durch die höhere Reactionsfähigkeit der Ameisensäure.

Versuch I. Es wurden 55 Grm. wasserfreie Ameisensäure mit 31 Grm. Rhodanammon erhitzt. Schon bei geringer Erwärmung zeigte sich eine viel heftigere Reaction als bei der Essigsäure. Es schied sich ein gelber Körper ab, wahrscheinlich Persulfocyansäure, auch traten grössere Mengen von Gasen auf. Dieselben bestanden anfangs aus Kohlenoxysulfid und Blausäure, später entwickelte sich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff; Schwefelkohlenstoff wurde nicht bemerkt. Die Abspaltung von Wasser ging in diesem Falle also bis zur Nitrilbildung über das Amid hinaus, was bei der Darstellung des Acetamid und Propionamid nicht der Fall ist. In dem Kolbeninhalt fand sich etwas Schwefel vor. Schon nach zwei Tagen war die Rhodanreaction im Verschwinden; der Kolbeninhalt gab destillirt, nach einem Vorlauf von 12 Grm., 31 Grm. über 150° im Vacuum siedenden Theil, d. i. 84 pCt. Die Reinheit des so gewonnenen Formamid wurde durch eine Stickstoffbestimmung constatirt, dieselbe ergab 31,3 pCt. N, während der Zusammensetzung des Formamids 31,11 pCt. entsprechen.

Versuch II. Um die Möglichkeit der Amidbildung auch mit wasserhaltiger Säure zu studiren, wurden 66 Grm. Ameisen-

säure von 74 pCt. mit 32 Grm. Rhodanammon im Wasserbade erhitzt, um die Reaction weniger stürmisch verlaufen zu lassen und tiefergreifende Zersetzungen zu vermeiden. Es entwich in der That anfangs nur Kohlenoxysulfid ohne Blausäure, wohl aber trat auch Schwefelabscheidung ein, jedoch war die Gasentwicklung viel mässiger. Nach 24 Stunden erhitzte ich bis zum Sieden, welches bei 130° auf freiem Feuer eintritt. Am vierten Tage zeigte sich die Rhodanreaction so gering, dass abdestillirt wurde, wobei 32 Grm. = 84 pCt. über 150° im Vacuum siedendes Formamid erhalten wurde, aus dem ich durch Rectificiren 26 Grm. bei 150° im Vacuum siedendes reines Formamid gewann. Die Reaction spielte sich mit wasserhaltiger Säure demnach ebenso, wenn auch gemässigter als mit wasserfreier ab.

Auch mit Propionsäure wurde die Bildung des Amids mit gleichem Erfolg versucht. 46 Grm. Säure wurden mit 18 Grm. Rhodanammon zuerst auf dem Wasserbad erhitzt. Nach zwei Stunden war das Salz nicht aufgelöst, die Reaction begann erst beim Erhitzen auf freiem Feuer. Anfangs trat Kohlenoxysulfid auf, dann bald auch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, eine Abscheidung von Schwefel fand nicht statt, wohl aber zeigten sich Tröpfchen von Schwefelkohlenstoff. Nachdem der Process wie bei der Essigsäure verlaufen war, wurde am vierten Tage abdestillirt. Leider ging ein Theil des Productes verloren, doch wurden noch 29 Grm. gerettet (ungefähr die Hälfte) und aus diesem habe ich 14 Grm. Propionamid dargestellt. Dasselbe siedet ohne Zersetzung constant bei 213° und schmilzt bei 79°. Die Reinheit wurde durch eine Stickstoffbestimmung festgestellt (gefunden wurden 19,50 pCt. N, während sich 19,18 berechnen).

Organisch-chem. Laboratorium des Prof. R. Schmitt am Polytechnikum, Dresden, im Mai 1883.

Ueber die Darstellung von Rhodanammonium;

von

Julius Schulze.

Die zur vorstehenden Arbeit nöthigen Mengen Rhodanammonium stellte ich mir durch die Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung dar und zwar nach den Angaben von Millon und in den Mengenverhältnissen der Substanzen wie sie Claus[1]) empfohlen hat. Ich habe hierbei gefunden, dass man statt der 3000 Thle. Alkohol und 3000 Thle. conc. Ammoniak, die man nach Claus zur Umsetzung von 700—800 Thle. Schwefelkohlenstoff nöthig hat, mit viel geringerer Menge von Alkohol und Ammoniak auskommt, ohne die Ausbeute herabzudrücken. Nach vielfachen Versuchen hat sich folgendes Verhältniss der Materialien am besten bewährt:

600 Grm. 95% Alkohol und 800 Grm. Ammoniak von 0,912 spec. Gew. zerlegen 350—400 Grm. Schwefelkohlenstoff, dabei erhält man immer 280 Grm. trocknes Rhodanammonium. Grössere Mengen von Alkohol und Ammoniak vermehren die Ausbeute in keiner Weise.

Dresden, im Mai 1883.

Ueber eine neue Bildungsweise des Anthracens;

von

O. Henzold.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. von Meyer habe ich die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Benzyläthyl-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 179, 112.

äther studirt; es handelte sich um Prüfung der Frage, ob durch Abspaltung von Wasser der genannte Aether in Aethylen und Benzyliden zerlegt werde, welch' letzteres sich vermuthlich in das polymere Stilben umwandeln werde:

$$2\,CH_2(C_6H_5)\,OC_2H_5 = 2H_2O + \begin{cases} CH(C_6H_5) \\ CH(C_6H_5) \end{cases}.$$

Bei der Wechselwirkung der beiden Körper entwickelt sich in der That reichlich Aethylen, jedoch übt das Phosphorsäureanhydrid, ausser der Abspaltung von Wasser, eine tiefer gehende, z. Thl. oxydirende Wirkung.

Erwärmt man ein Gemisch von Benzyläthyläther und Phosphorsäureanhydrid am Rückflusskühler, so tritt eine heftige Reaction ein; nachdem diese nachgelassen hat, erhitzt man stärker und destillirt das Produkt. Das halbfeste Destillat wird durch Absaugen von unzersetztem Benzyläther und einem Oel, dessen Natur noch nicht festgestellt ist, befreit, sodann mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt und schliesslich durch vorsichtige Sublimation gereinigt. So dargestellt, bildet der Körper zarte, glänzende monokline Blättchen, welche, aus Benzol umkrystallisirt, bei 208° schmelzen.

0,2056 Grm. dieser Substanz gaben 0,1112 Grm. H_2O, entsprech. 6,01 pCt. H, und 0,708 Grm. CO_2, entsprech. 94,00 pCt. C.

Diese Zahlen führen auf eine Verbindung: $C_{14}H_{10}$ welche enthält 94,35 pCt. C und 5,65 pCt. H.

Ein Vergleich dieses Körpers mit sublimirtem, reinem Anthracen (aus Steinkohlentheer), sowie der aus beiden Proben dargestellten Pikrinsäureverbindungen ergab völlige Uebereinstimmung.

Ein weiterer Beweis dafür, dass die aus dem Benzyläthyläther hervorgegangene Verbindung Anthracen ist, wurde durch Oxydation derselben zu Anthrachinon (mittelst Chromsäure in Eisessiglösung) erbracht. Das sorgfältig gereinigte, in Nadeln von 273° Schmelztemperatur krystallisirende Produkt erwies sich als identisch mit Anthrachinon, hatte auch die Zusammensetzung desselben:

0,1618 Grm. lieferten 0,0598 Grm. H_2O = 4,07 pCt. H und 0,4773 Grm. CO_2 = 80,45 pCt. C. Das Anthrachinon enthält 3,85 pCt. H und 80,75 pCt. C.

Die oben erwiesene Entstehung von Anthracen aus Benzyläthyläther mittelst wasserfreier Phosphorsäure lässt sich wohl dadurch erklären, dass das aus jenem nascirende Stilben durch letztere gemäss folgender Gleichung oxydirt wird:

$$\underbrace{C_2H_2\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\end{cases}}_{\text{Stilben}} + O = H_2O + \underbrace{C_2H_2\begin{cases}C_6H_4\\C_6H_4\end{cases}}_{\text{Anthracen}}.$$

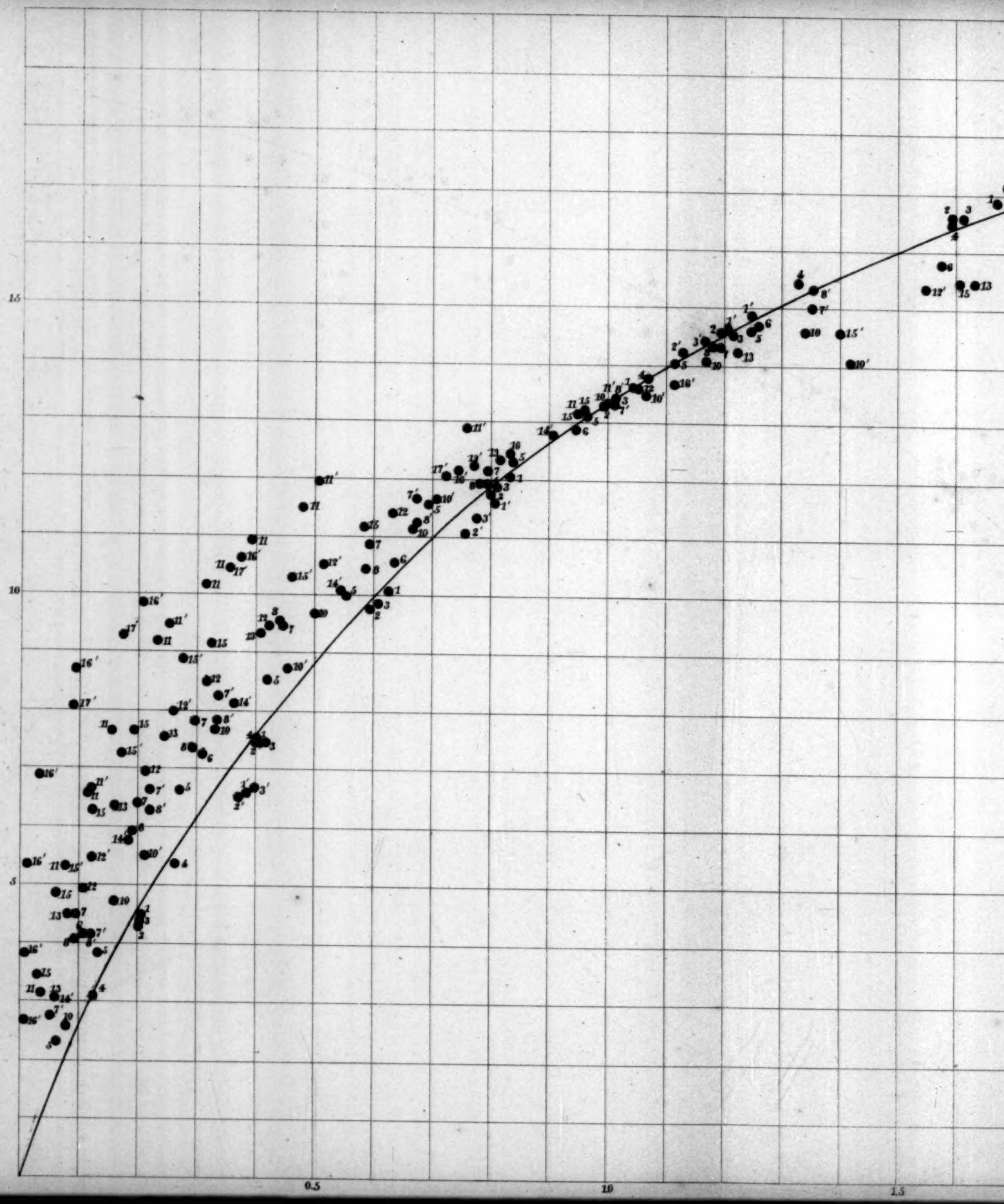
Das Produkt obiger Reaction enthält reichlich phosphorige Säure, welche durch Reduction der Phosphorsäure erzeugt ist.

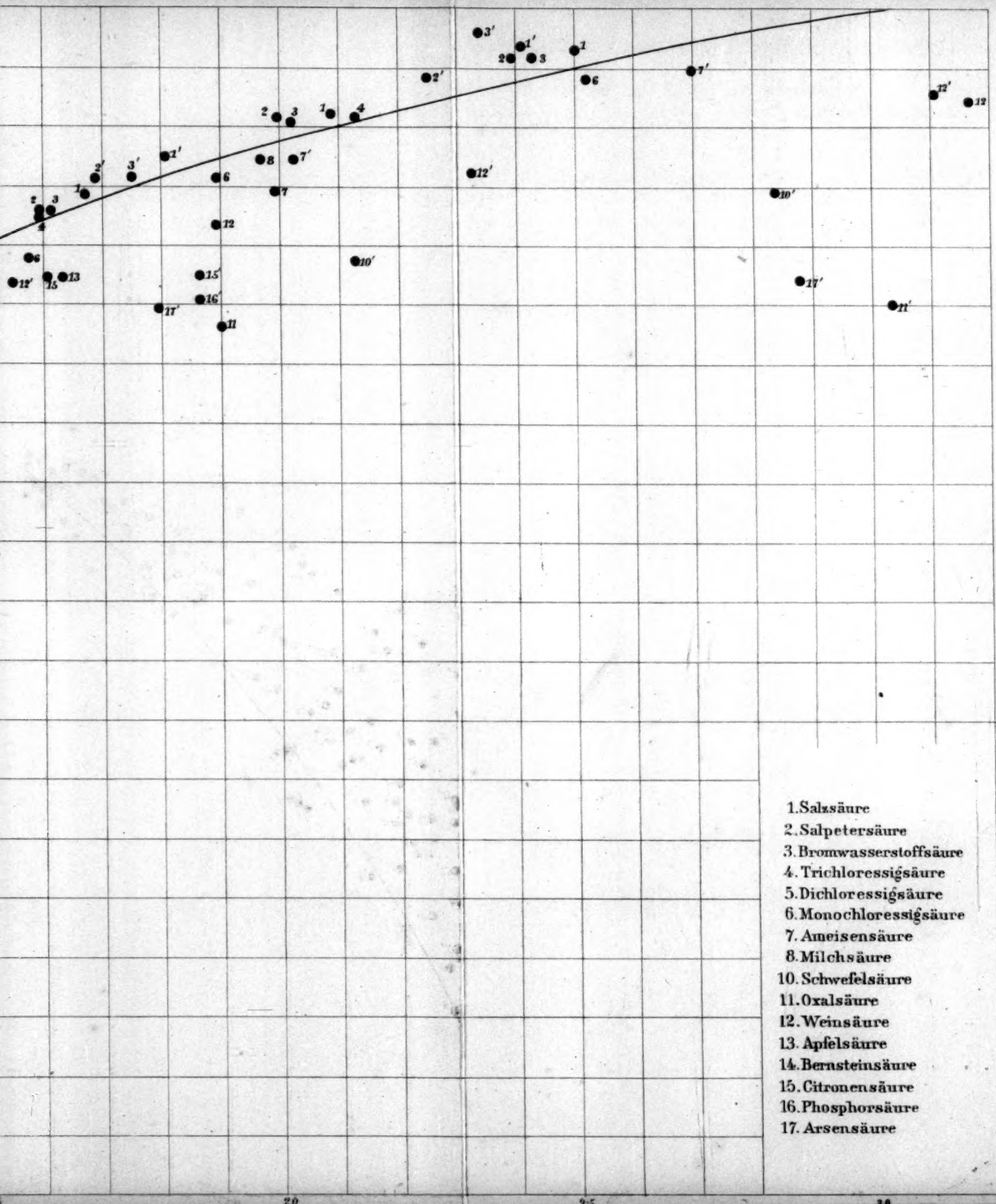
Leipzig, Kolbe's Laboratorium, März 1883.

Berichtigungen.

Bd. 27.

S. 49 Zeile 12 v. o. ist das Wort: versuchte zu streichen.
S. 180 Zeile 8 v. u. statt Mg lies Hg.
S. 234 Zeile 4 u. 19 v. u. statt Piütiporsk lies Piätigorsk.
S. 249 Zeile 6 v. u. statt Biedent lies Biedert (ebenso Note 1, das. u. S. 250 Zeile 4 v. u. etc.)
S. 464 Zeile 4 v. u. statt 284,4 lies 283,8 und statt Diff. +6,7 lies +6,1.


1.5
1.0
0.5
0.5
1.0
1.5


1. Salzsäure
2. Salpetersäure
3. Bromwasserstoffsäure
4. Trichloressigsäure
5. Dichloressigsäure
6. Monochloressigsäure
7. Ameisensäure
8. Milchsäure
10. Schwefelsäure
11. Oxalsäure
12. Weinsäure
13. Apfelsäure
14. Bernsteinsäure
15. Citronensäure
16. Phosphorsäure
17. Arsensäure
20
25
30